

A. Măscuș * N. Dalacu

Tehnica galvanoplastică



AUREL MASCAȘ ★ NICOLAE DALACU

Tehnica galvanoplastică



Editura tehnică

București — 1974

Metoda galvanoplastică se folosește în următoarele situații: existența unor dificultăți de realizare pe cale mecanică a pieselor; cerința unor piese cu proprietăți fizico-mecanice deosebite; necesitatea obținerii unor toleranțe dimensionale extrem de strânse; urmărirea realizării unor reproduceri foarte fine ale suprafețelor; cerința unor serii mici de piese etc.

Legat de aceste domenii de folosire a metodei galvanoplastice lucrarea prezintă mecanismul formării depozitelor metalice electrolitice și factorii care condiționează depunerile de bună calitate; date practice privind băile folosite în galvanoplastie, controlul și corecția acestora; proiectarea, executarea și pregătirea modelelor pentru electroformare; utilajul instalațiilor de galvanoplastie; aplicațiile galvanoplastiei etc.

Se adresează tehnicienilor, operatorilor, muncitorilor care lucrează în atelierele de galvanoplastie, constituind totodată un îndrumător practic prețios pentru elevii școlilor care pregătesc cadre de specialitate.

Control științific — dr. ing. Zamfira Alexan
Redactor — ing. Emilia Murgu
Tehnoredactor — Valeriu Morărescu
Coperta — Alex. Banu

Bun de tipar: 26.09.1974. Coli de tipar: 12,5. Tiraj: 2.100+90 exemplare legate $\frac{1}{4}$, C.Z.: 621.357.

Tiparul executat sub comanda nr. 411
la Întreprinderea Poligrafică „Crișana”, Oradea
str. Moscovei nr. 5.
Republica Socialistă România



Introducere

Galvanoplastia constă în producerea sau reproducerea unui obiect, prin depunerea unor metale pe cale electrolitică.

Deși metoda galvanoplastică este cunoscută de peste 100 de ani (în Rusia, academicianul B. S. Iacobi, 1837), abia în ultimii 10—15 ani au fost scoase în evidență posibilitățile excepționale pe care le oferă această metodă.

La început, galvanoplastia a fost apreciată ca mijloc tehnic în slujba artei, fiind utilizată aproape în exclusivitate pentru reproducerea unor obiecte de artă, în aur, argint sau cupru. Lucrări de acest gen se pot găsi în majoritatea muzeelor de artă, substituind atât de fidel originalele, încât doar un specialist poate deosebi copia de original.

Revoluția tehnică din secolul XX și îndeosebi ritmul deosebit din ultimele două decenii, cercetările asidue pentru găsirea unor metode cu eficiență maximă, au relansat metoda galvanoplastică, de această dată ca procedeu cu aplicații industriale, de interes deosebit și largi perspective de dezvoltare. În prezent se lucrează prin metoda galvanoplastică la confecționarea unui număr tot mai mare de scule și produse, deși nu sînt încă rezolvate toate aspectele din punct de vedere tehnologic. Astfel se confecționează ștanțe pentru imprimarea țesăturilor și pieilor, precum și matrițe pentru prelucrarea materialelor plastice (fig. 1). De asemenea discurile pentru patefon se fabrică în exclusivitate folosind ștanțele obținute pe cale galvanoplastică. În mod similar se obțin sculele foarte dure prin depuneri de nichel sau aliaje, încorporînd pudră de diamant. Tot prin metoda galvanoplastică se pot confecționa tot felul de piese cu pereți subțiri și forme complicate, precum și benzi, plase și tuburi metalice fără sudură. În ultimă instanță, rafinarea electrolitică a metalelor utilizează tot procedee galvanoplastice, iar reproducerea obiectelor de artă este frecvent utilizată și azi, ca fiind singura metodă ce reproduce exact ceea ce a creat artistul.

Calitatea specifică și deosebit de importantă a procedeelor galvanoplastice constă în fidelitatea cu care se reproduc cele mai mici detalii. De fapt, pe această proprietate se bazează, toate aplicațiile galvanoplastiei. La aceasta se adaugă simplitatea metodei, nesolicizarea unor instalații de mare complexitate, precum și faptul că muncitorii galvanoplasticieni se formează relativ ușor.

Principalul dezavantaj al galvanoplastiei constă în neuniformitatea depunerii metalice atunci când modelul pe care se execută depunerea prezintă proeminențe și adâncituri pronunțate. În porțiunile ieșite în relief, depunerile sînt mai groase, în timp ce în adâncituri sînt foarte subțiri. În plus, unghiurile ascuțite spre interior concen-



Fig. 1. Pastilă din zamac cu cuib de nichel electroformat pe model de pahar din polistiren.

trează tensiuni interne, aceasta suprapunîndu-se, ca dezavantaj, deoarece tocmai în aceste porțiuni, depunerea este mai subțire.

În ansamblu, avantajele pe care metoda galvanoplastică le prezintă, precum și posibilitățile tehnice actuale fac din galvanoplastie o metodă eficientă, cu mari posibilități de aplicare.

I. Noțiuni generale de electrochimie

I.1. Mecanismul conducerii curentului electric în soluții de electrolit

I.1.1. Conductori electrici

Teoretic se poate considera că toate formele de materie conduc curentul electric. Capacitatea lor conductoare variază în limite foarte largi. De exemplu, parafina conduce curentul electric de 10^{24} ori mai slab decât argintul, fiind practic, un izolator din punct de vedere electric.

Caracterul de conductor sau de izolator al unui material depinde de posibilitatea particulelor cu sarcină electrică de a se deplasa sub acțiunea unui câmp electric extern. În funcție de această proprietate corpurile se clasifică în izolatori, semiconductori și conductori.

La izolatori, legătura dintre electronii periferici și nucleele atomice, în cadrul moleculelor, este relativ puternică, de aceea un câmp electric extern nu va desprinde electronii din structura moleculară, ci eventual va orienta sarcinile de semn contrar în jurul centrului de greutate electric al moleculei (molecule polare).

În structura semiconductoarelor, electronii periferici pot trece din zona de valență în zona de conducție, în măsura în care li se comunică energia necesară acestei treceri. Astfel, semiconductorii se pot comporta ca izolatori sau conductori, în funcție de condițiile în care sînt puși.

La conductori, în funcție de natura particulelor purtătoare de sarcini electrice, se disting două categorii: conductori electronici și conductori ionici. La metale și aliajele lor, în timp ce ionii sînt fixați în nodurile rețelei cristaline, electronii se pot mișca liber în interiorul metalului (fig. 2). Într-un câmp electric extern acești electroni se vor deplasa cu atît mai ușor, cu cît vor întîmpina o rezistență mai mică. Rezistența întîmpinată de electroni pe imperfecțiunile rețelei cristaline, determină conductibilitatea metalului. În orice caz, valoarea acestei rezistențe, în cazul metalelor și aliajelor lor, este mică, încît aceste materiale se comportă ca bune conductoare

de electricitate (conductori). Datorită faptului că particulele purtătoare de sarcini electrice sînt electronii, acești conductori se numesc electronici.

În timp ce în structura metalelor, rețeaua cristalină este formată din ioni pozitivi, înconjurați de electroni ce se pot deplasa într-un câmp electric (v. fig. 2), o serie de alte substanțe au în structura lor,

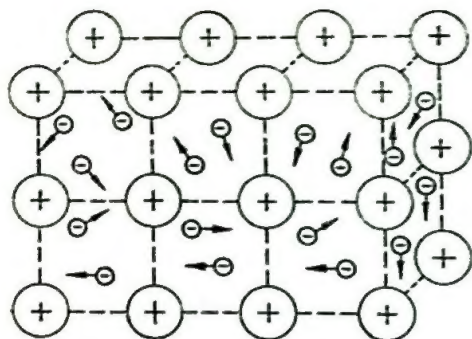


Fig. 2. Schema rețelei cristaline metalice.

atît ioni pozitivi, cît și ioni negativi. Acești ioni se formează ca urmare a tendinței atomilor de a ceda sau de a accepta așa numiții electroni de valență, cînd se combină pentru a forma molecule. În general, cînd atomul are pe ultima orbită (periferică) un număr mai mic de patru electroni, îi cedează ușor unui alt atom, cu care se combină și care are pe orbita periferică minimum cinci electroni. În acest fel atomii respectivi trec în stare de ioni, încărcăți cu atîtea sarcini electrice cîtî electroni au cedat sau primit.

Ionii rezultați au configurație electronică mult mai stabilă decît atomul din care provin, orbita exterioară avînd un număr de electroni similar gazului nobil cel mai apropiat. Pentru exemplificare, considerăm molecula de clorură de sodiu (NaCl). Atît atomul de sodiu, cît și cel de clor au cîte trei orbite electronice. Dar, pe orbita periferică, sodiul are un singur electron, pe cînd atomul de clor are șapte electroni. Atomul de sodiu cedează electronul de pe ultima orbită, trecînd în ionul de sodiu (Na^+), cu o sarcină electrică pozitivă, dar cu opt electroni pe orbita exterioară, configurație stabilă, ca a neonului (gazul nobil cel mai apropiat). Electronul cedat de atomul de sodiu este captat de atomul de clor, care își completează la opt numărul electronilor pe orbita a treia (configurația argonului) și trece astfel în stare de ion cu o sarcină electrică negativă (fig. 3).

Cînd atomul are doi electroni pe orbita exterioară, îi cedează pe amîndoi și trece în stare de ion cu două sarcini electrice pozitive. Ca exemplu, cităm clorura de nichel (NiCl_2); atomul de nichel cedează ambii electroni de pe ultima orbită, trece în ion de nichel bivalent (Ni^{2+}), iar cei doi electroni sînt captați de cei doi atomi de clor. De aceea, molecula constă practic dintr-un ion Ni^{2+} și doi

ioni Cl^- . Există și ioni compuși, formați din grupe atomice sau din ioni complecși. De exemplu, sulfatul de nichel conține ionul simplu de nichel (Ni^{2+}) și ionul compus de sulfat (SO_4^{2-}), ambii bivalenți.

Asemenea substanțe au rețeaua cristalină formată din ioni pozitivi și negativi, legați prin forțe electrostatice. Într-un câmp electric exterior, aceste substanțe, în stare solidă nu conduc curentul electric. Prin dizolvarea sau topirea lor, rețeaua cristalină se distruge și ionii capătă libertate de mișcare. În prezența unui câmp electric exterior, ionii se vor deplasa fie într-un sens, fie în celălalt, în funcție de semnul sarcinii electrice pe care o poartă. De aceea, putem spune că, particulele materiale care transportă sarcinile electrice în soluție sînt ionii. Din acest motiv această conductibilitate se numește *conductibilitate ionică* sau *electrolitică*, iar soluțiile sau topiturile care conțin ioni se numesc conductori ionici sau electroliți.

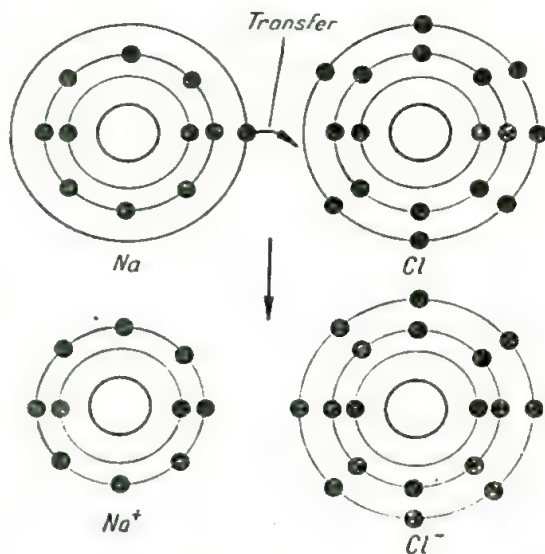


Fig. 3. Formarea ionilor de sodiu și clor. (legătură ionică).

I.1.2. Disociația electrolitică

Procesul de separare a ionilor moleculelor unor substanțe, la dizolvarea lor în apă sau prin topire, se numește *disociație electrolitică*. Acest proces are loc cînd intervin forțe ce anulează forțele electrostatice, care țin legați ionii în cristal sau în moleculă.

În cazul topirii, energia termică transmisă din exterior, face ca amplitudinea mișcărilor de oscilație ale ionilor, în jurul centrilor de echilibru, să crească pînă la ruperea legăturilor, ceea ce echivalează cu libertatea de mișcare a ionilor și deplasarea lor sub influența unui câmp electric exterior.

În procesul de dizolvare, desprinderea ionilor din rețeaua cristalină este provocată de acțiunea moleculelor polare ale solventului. De exemplu, moleculele de apă sînt puternic polare avînd un mo-

ment de dipol $\mu=1,84$ D. De aceea apa este un bun solvent pentru multe substanțe. Fenomenul amintit mai sus, poate fi urmărit în fig. 4.

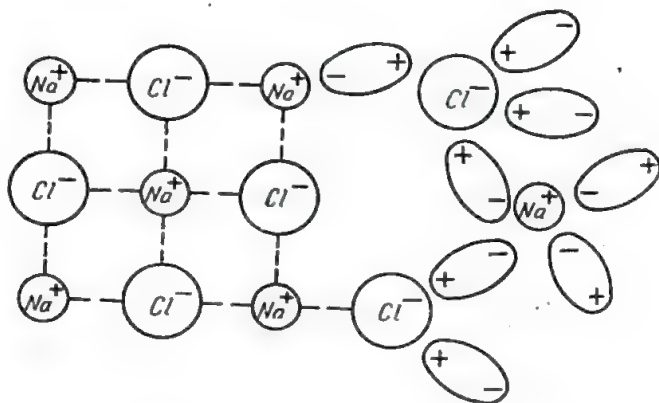


Fig. 4. Dizolvarea și disocierea moleculelor cu legătură ionică.

Atracția electrică exercitată de dipolii apei învinge atracția dintre ionii rețelei cristaline. Întrucât dipolii apei polarizați în jurul ionilor din rețea, se ciocnesc cu alți dipoli de apă în mișcare, ionii se desprind din cristal și se răspindesc în soluție.

În cazul dizolvării în apă a unor molecule polare lichide (de exemplu acid sulfuric) sau gazoase (acid clorhidric), dipolii apei în-

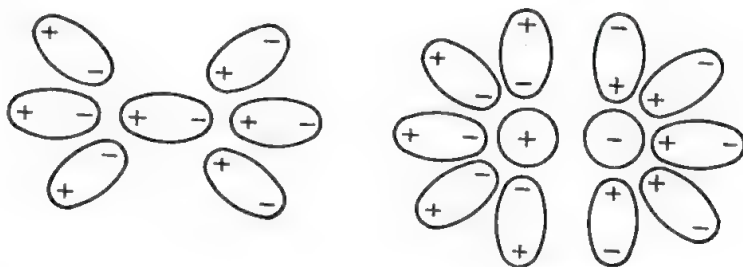


Fig. 5. Disocierea moleculelor polare cu legătură covalentă.

conjoară polii de semn opus ai moleculei dizolvate. Datorită forțelor de atracție dintre dipolii apei și dipolii moleculei, aceasta se alungește, până la desfacerea în ioni (fig. 5).

Procesul de disociere electrolitică se reprezintă printr-o ecuație de echilibru:

— clorura de nichel:



— sulfamatul de nichel:



— sulfatul de cobalt:



Din ecuațiile de mai sus se poate spune că, indiferent de numărul sarcinilor electrice pe care le poartă ionii, numărul total al sarcinilor pozitive este egal cu numărul total al sarcinilor negative. Datorită acestui fapt, soluția de electrolit este în ansamblu neutră din punct de vedere electric.

Întrucât atât pentru înțelegerea proceselor de galvanizare cât și a celor de galvanoplastie sînt necesare o serie de noțiuni de electrochimie, în continuare se va face o succintă descriere a acestora.

Grad de disociere. Nu toate moleculele dizolvate sînt disociate. Dacă notăm cu N numărul total al moleculelor dizolvate și N' numărul moleculelor disociate în ioni, se definește gradul de disociere α , raportul între numărul moleculelor disociate și numărul total al moleculelor dizolvate:

$$\alpha = \frac{N'}{N}$$

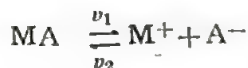
Valoarea gradului de disociere crește în general cu diluția soluției, rămînînd cuprinsă între $0 \leq \alpha \leq 1$.

Substanțele dizolvate în condiții identice disociază mai mult sau mai puțin, adică nu toate au același grad de disociere. În funcție de valoarea gradului de disociere, se consideră:

- electroliți tari cînd $\alpha > 0,5$;
- electroliți slabi cînd $\alpha < 0,01$;
- electroliți intermediari cînd $0,01 < \alpha < 0,5$.

Constantă de disociere. Procesul de disociere are un caracter dinamic, adică are loc atât desfacerea moleculelor în ioni, cât și refacerea lor din ioni. La un moment dat, între moleculele nedisociate și ionii din soluție proveniți din moleculele disociate, se stabilește un echilibru dinamic, cînd viteza de disociere este egală cu viteza

de refacere a moleculelor dizolvate. De exemplu, dacă notăm cu MA o sare care se disociază astfel: $MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$, în soluție se stabilește echilibrul:



unde: v_1 este viteza procesului de disociere;

v_2 — viteza de formare a moleculelor de ioni.

La echilibru $v_1 = v_2$.

Conform legii acțiunii maselor, la temperatură constantă, asemenea procese de echilibru se caracterizează prin valoarea constantei de echilibru:

$$K = \frac{[M^+] \cdot [A^-]}{[MA]}$$

unde: K este constanta de echilibru care în cazul proceselor de disociere electrolitică se numește constantă de disociere;

$[M^+]$ și $[A^-]$ — concentrația cationului și respectiv a anionului;

$[MA]$ — concentrația moleculelor nedisociate.

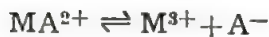
În cazul substanțelor care prin disociere dau în soluție mai mult de doi ioni, procesul de disociere electrolitică se poate desfășura în mai multe trepte, stabilindu-se echilibre pentru fiecare treaptă. Spre exemplificare să considerăm o sare ale cărei molecule sînt formate din cationi trivalenți, M^{3+} și anioni monovalenți A^- . Procesul de disociere va cuprinde trei trepte, stabilindu-se pentru fiecare treaptă un echilibru cu constantă de disociere proprie:



$$K_I = \frac{[MA_2^+] \cdot [A^-]}{[MA_3]}$$



$$K_{II} = \frac{[MA^{2+}] \cdot [A^-]}{[MA_2^+]}$$



$$K_{III} = \frac{[M^{3+}] \cdot [A^-]}{[MA^{2+}]}$$

Constanta de disociere a primei trepte are valoarea cea mai mare, ceea ce înseamnă că procesul de disociere al acestei trepte este cel mai avansat. Ultima treaptă are totdeauna constanta de disociere mult mai mică.

În practica depunerii electrolitice a metalelor, acest fapt reprezintă o importanță deosebită. De exemplu, pentru obținerea unor depuneri de argint calitativ corespunzătoare, este necesar ca valoarea concentrației ionilor de argint, $[Ag^+]$, în soluție să fie menținută scăzută, fără a micșora însă conținutul în săruri de argint al băii de electroliză. Pentru realizarea acestor condiții se complexează ionul de argint cu cianură de potasiu. Se formează cianura dublă de argint și potasiu care disociază în două trepte:



Valoarea constantei de disociere a treptei a doua, K_{II} , este aproximativ de 10^{19} ori mai mică decât valoarea constantei de disociere a treptei întâia, K_I , ceea ce înseamnă că, chiar la concentrații apreciabile de cianură dublă de argint și potasiu în soluție, concentrația ionilor Ag^+ va fi foarte mică. Dar, în același timp, pe măsură ce ionii de Ag^+ se vor descărca pe electrod, în aceeași măsură alți ioni se vor forma prin disociere, menținându-se o concentrație a lor aproximativ constantă. Acest fapt are influență asupra calității depozitului metalic, așa cum se va vedea în capitolele următoare.

Hidratarea ionilor. Am văzut că pe măsură ce ionii se desfac din rețeaua cristalină și se răspîndesc în soluție, ei se înconjoară de molecule ale solventului (v. fig. 4 și 5). În jurul fiecărui ion pozitiv se îndreaptă polul negativ al moleculelor polare ale solventului și în jurul fiecărui ion negativ, polul pozitiv al acestora (fig. 6), legîndu-se prin forțe electrostatice.

Procesul de legare a moleculelor polare ale solventului de ionii din soluție se numește *solvatare*. În cazul cînd solventul este apa, procesul poartă denumirea de *hidratare*.

Forțele electrostatice care leagă moleculele de apă de ionul hidratat sînt mai mult sau mai puțin puternice, în funcție de tipul

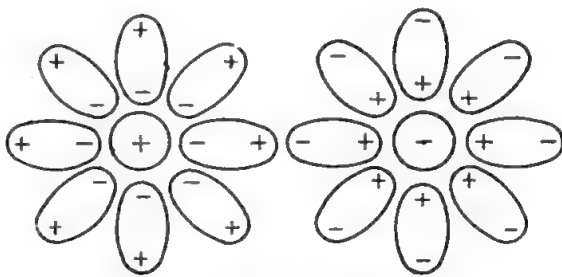


Fig. 6. Ioni solvatați.

ionului, însă suficient de puternice pentru a face ca ionul și moleculele de apă de hidratare să facă corp comun și să se deplaseze împreună spre electrolizi, sub influența cîmpului electric din celula de electroliză.

Datorită volumului mare al ionului hidratat, viteza de deplasare a acestuia spre electrod este mai mică. Ajuns la electrod pentru a se descărca, ionul trebuie întâi să se deshidrateze. Aceasta afectează viteza procesului global de electroliză și implică un consum sporit de energie. Din punctul de vedere al calității depunerii metalice pe catod, aceste aspecte nu reprezintă dezavantaje.

Numărul de molecule de apă de hidratare nu este același pentru toți ionii. De exemplu, ionul de nichel poartă cu el șase molecule de apă de hidratare $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, pe cînd ionul de cupru numai patru $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$.

1.1.3. pH-ul soluțiilor

Disocierea ionică a apei. Apa pură conține, în afară de moleculele de apă, ioni de hidrogen, H^+ și ioni de hidroxil, OH^- , rezultați în urma disocierii unora dintre moleculele apei:



(În realitate, protonul H^+ se leagă de o moleculă de apă formînd ionul hidroniu, H_3O^+ ; în practică se folosește, însă simbolul H^+ în loc de H_3O^+ și se vorbește de concentrația ionilor de hidrogen în loc de concentrația ionilor de hidroniu.)

Concentrațiile ionilor de hidrogen și respectiv de hidroxil rezultați în urma acestei disocieri sînt foarte mici. Prin măsurători de mare finețe s-a stabilit că la 25°C concentrația ionilor H^+ și respectiv OH^- , în apă pură, este de o zecime de milionime (10^{-7}) ion-g/l.

Noțiunea de pH. În loc să se spună că în apa pură concentrația ionilor de hidrogen este o zecime de milionime sau de 10^{-7} ion-g/l, se obișnuiește să se spună că pH-ul apei pure este 7; această cifră (exponent) în primă aproximație este singura semnificativă în ce privește numărul ionilor de hidrogen. Rezultă că simbolul pH reprezintă logaritmul concentrației ionilor de hidrogen, luat cu semnul minus:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

unde $[\text{H}^+]$ reprezintă concentrația ionilor de hidrogen.

În definirea riguroasă a noțiunii de pH se folosește activitatea ionilor de hidrogen în loc de concentrația ionilor de hidrogen:

$pH = -\lg a_{H^+}$. Legătura între activitatea a și concentrația C a ionilor este dată de $a = f \cdot C$, f fiind un factor de proporționalitate, numit *coeficient de activitate*. Cu cât crește diluția, valoarea coeficientului de activitate tinde spre unitate, adică activitatea tinde să devină egală cu concentrația. În cercetările științifice se ține seama de activitatea ionilor; în tehnică se folosește uzual concentrația.

Procesul de disociere a apei fiind tot un proces de echilibru dinamic, valoarea constantei de disociere este dată de relația:

$$K_{H_2O} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

Intrucât concentrațiile ionilor de hidrogen $[H^+]$ și hidroxil $[OH^-]$ sînt mici (10^{-7}), în comparație cu concentrația moleculelor de apă, se poate considera concentrația apei constantă. În acest caz constanta de disociere devine un produs al concentrațiilor $[H^+]$ și $[OH^-]$ și ia denumirea de *produsul ionic al apei*:

$$P_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-]$$

La $25^\circ C$ valoarea acestui produs este egală cu:

$$P_{H_2O} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

Acest produs are caracter de constantă, ca și constanta de disociere (din care derivă), la temperatura dată. Prin urmare, măbind concentrația ionilor H^+ , va scădea corespunzător concentrația ionilor OH^- pentru ca valoarea produsului ionic al apei să se mențină egală cu 10^{-14} (la $25^\circ C$). Scăderea concentrației ionilor OH^- se produce prin unirea lor cu ioni H^+ , formînd molecule de apă. Deoarece în electrochimie nu se lucrează cu apă pură ci cu diferite săruri sau acizi adăugați în apă, în continuare vom arăta ce se întîmplă în acest caz cu pH -ul.

Dacă introducem în apă o cantitate de acid HA , acesta disociază și pune în libertate ioni H^+ :



Presupunînd că în urma disocierii acidului introdus, concentrația ionilor de hidrogen a crescut de la 10^{-7} la 10^{-3} , concentrația ionilor hidroxil a scăzut la:

$$[OH^-] = \frac{P_{H_2O}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}$$

Exprimînd în valori ale pH -ului, prin introducerea acidului, pH -ul a scăzut de la 7 la 3.

Dacă în apă se introduce o bază, MOH, aceasta prin disociere pune în libertate ioni OH^- :



În acest caz, concentrația ionilor OH^- crește iar concentrația ionilor H^+ , scade, deci valoarea pH-ului crește.

Din cele arătate rezultă că:

— în soluții acide:

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-] \quad \text{deci } \text{pH} < 7;$$

— în soluții neutre:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad \text{deci } \text{pH} = 7;$$

— în soluții bazice (alcaline):

$$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-] \quad \text{deci } \text{pH} > 7.$$

Cunoașterea valorii pH-ului băilor galvanice este deosebit de importantă. Pentru măsurarea lui se folosesc indicatori de culoare standard (hîrtie indicatoare de pH), cu ajutorul cărora se poate estima valoarea pH-ului cu o precizie de pînă la 0,1 unități. Determinări mai precise se efectuează cu ajutorul pH-metrelor, folosind electrozi de măsură corespunzători (sticlă, chinhidronă, hidrogen etc.) și electrozi de comparație (calomel, clorură de argint).

Soluții tampon. Valoarea pH-ului unei soluții poate fi schimbată mult prin adăugarea unor cantități mici de acid sau bază tare. Pentru exemplificare, este suficient să arătăm că, dată fiind concentrația mică a ionilor de hidrogen în apă (sau într-o soluție neutră apoasă), adăugarea unei singure picături de acid tare și concentrat (acesta disociind practic total) face ca această concentrație să crească de circa 5 000 de ori, ceea ce echivalează cu o scădere a pH-ului de la 7 la aproximativ 3,7. Aceeași influență o are adăugarea unei mici cantități de bază tare, pH-ul crescînd în acest caz în proporție similară.

În cazul depunerilor electrolitice a metalelor este necesar ca pH-ul băii de electroliză să se mențină în cadrul unor anumite limite. Aceasta se realizează prin folosirea așa numitelor soluții tampon. În soluția tampon pot fi adăugate cantități relativ mari de acid sau de bază tare, fără ca valoarea pH-ului să varieze sensibil.

În general, soluțiile tampon conțin un acid slab și o sare a lui, sau o bază slabă și o sare a sa. Soluțiile tampon sînt de diferite tipuri. Fiecare baie de electroliză utilizează soluția sa. Constituenții soluției tampon trebuie să nu participe la alte procese decît acela de regulator al pH-ului la valoarea dorită.

În multe băi galvanice ca: depunerea nichelului, cobaltului etc. se introduce acid boric, cu rolul de regulator de pH. În general, pericolul principal îl constituie eventuala sărăcire pronunțată a peliculei catodice în ioni de hidrogen, datorită descărcării lor pe catod (degajare de hidrogen gazos), pH-ul peliculei poate crește în acest caz în așa măsură încât să provoace precipitarea anumitor săruri bazice în imediata vecinătate a catodului. Aceste precipitate se înglobează în depozitul catodic, pot constitui germeni de cristalizare și ca rezultat se obțin depozite spongioase, necorespunzătoare.

În aceste cazuri, acidul boric prezent în soluția de electrolit constituie un rezervor de ioni de hidrogen.

Acidul boric este, în soluție apoasă, un acid foarte slab, monobazic. Aciditatea sa nu se datorește punerii în libertate a unui ion de hidrogen (proton) din molecula sa, ci unei reacții cu apa:



Din reacția de echilibru rezultă că atunci când în soluție există ioni de hidrogen (pH scăzut), echilibrul este mult deplasat spre stînga, adică acidul boric nu contribuie practic la formarea de ioni de hidrogen. În schimb dacă concentrația ionilor de hidrogen tinde să scadă sub o anumită valoare, acidul boric reacționează imediat cu apa, pune în libertate protoni, conform reacției de mai sus, de aceea pH-ul nu poate crește practic peste o anumită valoare. Faptul că acidul boric intervine numai când soluția sărăcește în ioni de hidrogen, face posibilă introducerea lui în soluția de electrolit în cantități relativ mari.

I.1.4. Legile electrolizei

În absența unui cîmp electric exterior, ionii din soluția de electrolit se mișcă datorită agitației termice, în toate direcțiile, similar cu mișcarea moleculelor de gaz. Sub influența cîmpului electric din celula de electroliză, una din direcțiile de mișcare (cea către electrozi) devine predominantă. Pe această direcție ionii cu sarcină electrică pozitivă (cationii) se deplasează spre electrodul negativ (catod), iar cei cu sarcină negativă (anionii) spre electrodul pozitiv (anod).

Ionii hidratați ajunși la electrozi pierd moleculele de apă de hidratare și se descarcă pe electrozi. În cazul unei soluții de sulfat de nichel, de exemplu, ionii Ni^{2+} se vor deplasa spre catod unde, după pierderea celor șase molecule de apă de hidratare se descarcă formînd depozitul metalic. Deci trecerea ionului de Ni^{2+} din soluție pe catod înseamnă un transport de masă concomitent cu un transport de sarcini electrice. Acest aspect este valabil pentru orice ion care se

descarcă pe electrozi. Rezultă că între cantitatea m de substanță (în cazul nostru nichel) depusă pe electrod și cantitatea de electricitate q ce traversează soluția de electrolit există o proporționalitate directă ce poate fi exprimată prin relația:

$$m=kq$$

unde: m este masa metalului depus pe electrod;

$q=i \cdot t$ — cantitatea de electricitate care traversează soluția de electrolit;

i — intensitatea curentului;

t — durata electrolizei;

k — coeficientul de proporționalitate, numit echivalent electrochimic; reprezintă cantitatea de substanță depusă pe electrod la trecerea unității de cantitate de electricitate: $q=1$ Coulomb.

Pentru a exemplifica cele expuse anterior, considerăm N numărul de ioni care în timpul t s-au descărcat pe catod formînd un depozit metalic de masă m . Dacă a reprezintă masa exprimată în grame a unui atom de hidrogen, iar M masa atomică relativă a metalului ai cărui ioni de valență z se depun pe catod, se poate scrie:

$m=N \cdot M \cdot a$ reprezintă cantitatea de substanță depusă;

$q=N \cdot z \cdot e$ — cantitatea de electricitate care a traversat electrolitul.

Dar $m=kq$, iar $q=i \cdot t$, deci relația de mai sus se poate scrie:

$$N \cdot M \cdot a = k \cdot N \cdot z \cdot e$$

de unde:

$$k = \frac{M \cdot a}{z \cdot e}$$

său

$$m = \frac{M \cdot a}{z \cdot e} q = \frac{M}{z} : \frac{a}{e} \cdot i \cdot t$$

unde: m , M , z , a , q , i , t au semnificațiile arătate mai înainte, $e=1,6 \cdot 10^{-19}$ C este sarcina elementară.

Raportul $\frac{M}{z}$, reprezentînd masa atomică relativă supra valență se numește *echivalent chimic*.

Mărimea a reprezintă masa în grame a atomului de hidrogen și are valoarea raportului dintre masa unui atom-gram de hidrogen și

numărul de atomi de hidrogen conținuți într-un atom-gram (numărul lui Avogadro $6,03 \cdot 10^{23}$), adică:

$$a = \frac{1}{6,03 \cdot 10^{23}}$$

Introducând valorile lui a și e în ultima relație se obține:

$$m = \frac{M}{z} \cdot \frac{1}{6,03 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} \cdot i \cdot t = \frac{M}{z} \cdot \frac{i \cdot t}{96\,500}$$

Produsul $96 \cdot e = 96\,500$ C reprezintă cantitatea de electricitate care traversează electrolitul pentru a depune cantitatea de substanță egală cu un echivalent chimic:

Într-adevăr, dacă se depune pe electrod o cantitate de substanță $m = \frac{M}{z} (q)$, din relație de mai sus rezultă

$q = 96\,500$ C care se numește numărul lui Faraday și se notează cu F . Deci:

$$m = \frac{M \cdot i \cdot t}{zF}$$

Relațiile stabilite mai sus definesc legile cantitative ale electrolizei, legi descoperite pe cale experimentală încă în anul 1833 de către Michael Faraday.

Aceste legi, numite *legile lui Faraday*, legi ce leagă cantitățile de substanță descărcată la electrozi de cantitatea de electricitate ce traversează soluția, sint formulate astfel:

a) Masa unui element dat descărcată la un electrod în timpul unei electrolize este direct proporțională cu cantitatea de electricitate care traversează electrolitul și se exprimă astfel:

$$m = kq$$

b) Masele diferitelor elemente descărcate de aceeași cantitate de electricitate sint proporționale cu echivalentul-gram al acestor elemente, deci:

$$q = \text{const.};$$

iar

$$m = \text{const.} \cdot \frac{M}{z}$$

(Echivalentul gram este masa atomică a elementului exprimată în grame, împărțită la numărul de sarcini ale ionului ce se descarcă pe electrod; are aceeași mărime ca și echivalentul chimic.)

Pe baza relațiilor care exprimă legile lui Faraday se poate calcula cantitatea de substanță ce trebuie să se descarce la electrod, în funcție de cantitatea de electricitate consumată.

În procesele de electrod pot avea însă loc și reacții secundare. Astfel, în cazul depunerii electrolitice a metalelor, concomitent cu depunerea metalului poate avea loc descărcarea ionului de hidrogen sau se pot descărca și alți ioni metalici existenți în soluție. În acest caz, calculul cu ajutorul legii lui Faraday a cantității de metal depus, pe cantitatea de electricitate consumată, nu mai corespunde. De aceea este necesar să se introducă și noțiunea de randament, definită ca măsură a abaterii aparente de la legea lui Faraday. Exprimarea randamentului se poate face în două feluri:

$$\eta_c = \frac{q_t}{q_p} \quad \text{sau} \quad \eta_c = \frac{m_p}{m_t}$$

unde: η_c este randamentul de curent;

q_t — cantitatea de electricitate teoretic necesară pentru depunerea unei anumite cantități de substanță, conform legii lui Faraday;

q_p — cantitatea de electricitate practic consumată;

m_p — cantitatea de substanță practic depusă;

m_t — cantitatea de substanță care trebuie teoretic să se depună pentru cantitatea de electricitate consumată practic.

O valoare mică a randamentului de curent indică procese secundare la electrod. Întrucît în proces se consumă energie electrică, în continuare se vor stabili consumurile specifice de energie electrică, exprimate prin randamentul de energie:

$$\eta_e = \frac{W_t}{W_p} = \frac{E_t q_t}{E_p q_p} = \frac{E_t}{E_p}$$

unde: η_e este randamentul de energie;

W_t — cantitatea de energie teoretic necesară;

W_p — cantitatea de energie practic consumată;

E_t — tensiunea de electroliză teoretic necesară;

E_p — tensiunea de electroliză necesară la electrozi pentru ca procesul de electroliză să aibă loc.

Din această relație se observă că chiar în absența unor reacții secundare, adică la un randament de curent maxim ($\eta_c=1$), randamentul de energie poate avea valori mici, în funcție de raportul E_t/E_p . Acest raport se depărtează de unitate, cu atît mai mult cu cît în sistem apar căderi de tensiune și supratensiuni, fenomene ce vor fi tratate mai departe.

1.1.5. Conductibilitatea electrolitică

Experimental se poate constata ușor că soluțiile de electroliți conduc curentul electric, chiar fără să aibă loc electroliza. De exemplu, dacă într-un vas care conține o soluție oarecare de electrolit se introduc doi electrozi de platină și se aplică o diferență de tensiune de la o sursă de curent alternativ, de frecvență suficient de înaltă ca procesul de electroliză să nu aibă loc, cu ajutorul unui ampermetru intercalat în serie se poate constata că în circuit circulă curent. Prin urmare, din punct de vedere electric, soluția de electrolit se comportă ca un conductor. În consecință se poate aplica legea lui Ohm:

$$U=RI \quad \text{sau} \quad R=\frac{U}{I}$$

Dacă soluția de electrolit conține ioni diferiți (mai multe săruri dizolvate) se poate considera că există o repartitie a curentului pe mai mulți conductori legați în paralel și implicit o scădere corespunzătoare a rezistenței totale a soluției. În acest mod se explică folosirea unor electroliți în băile de electroliză, electroliți ai căror ioni nu se descarcă pe electrozi, dar contribuie la micșorarea rezistenței și implicit la scăderea consumului de energie electrică.

În continuare se pot defini:

$$C=\frac{l}{R}=\frac{I}{U} \quad \text{și} \quad C=\frac{1}{\rho} \cdot \frac{s}{l}=\lambda \cdot \frac{s}{l}$$

unde: C este conductanța soluției de electrolit, Ω^{-1} ;

ρ — rezistivitatea;

l — distanța între electrozi;

s — suprafața electrozilor;

λ — conductivitatea soluției, $\text{mho} \cdot \text{cm}$.

Pentru compararea electroliților între ei se definește conductivitatea echivalentă Λ ca fiind:

$\Lambda=1000 \frac{\lambda}{c}$, unde c reprezintă numărul de echivalenți-gram de electrolit într-un litru de soluție.

I.2. Potențiale de electrod

I.2.1. Diferența de potențial metal-soluție

La cufundarea unei lame de metal într-o soluție care conține ioni ai acestuia, o parte din ionii superficiali ai rețelei cristaline a metalului trec în soluție sau, dimpotrivă, o parte din ionii metalici din

soluție trec pe suprafața metalului. (De subliniat că și într-un caz și în celălalt, trec dintr-o fază în cealaltă numai ioni pozitivi metalici și nu electronii.) Acest fapt conduce la dezechilibrarea sarcinilor electrice. În primul caz, în metal se va acumula un exces de electroni, implicit va apare un câmp electric care va acționa asupra ionilor din soluție, atrăgând ionii pozitivi și respingându-i pe cei negativi. Se va forma astfel un strat dublu electric care, în ultimă instanță, poate fi asemuit unui condensator, între armăturile căruia va exista o diferență de potențial.

În cazul în care ionii metalici din soluție trec pe suprafața metalică, se va produce aici o acumulare de sarcini electrice pozitive și câmpul electric care apare va acționa asupra ionilor din soluție atrăgând ionii cu sarcină electrică negativă și respingând pe cei cu sarcină pozitivă (fig. 7).

Pe măsură ce ionii metalici trec dintr-o fază în cealaltă, câmpul electric se intensifică și se opune acestei treceri. Se ajunge astfel la o stare de echilibru, când cantitativ nu se mai produce un transfer de masă dintr-o fază în cealaltă. În acest caz, echilibrul este un echilibru dinamic, deoarece ionii continuă să treacă din metal în soluție și din soluție pe metal, dar în cantități echivalente. Cantitatea de electricitate care participă în unitatea de timp la acest proces se numește *curent de schimb* și se notează cu I_0 .

Curentul de schimb este generat de diferența de potențial care a apărut între metal și soluție, numită diferență de potențial metal-soluție sau simplu potențial de electrod.

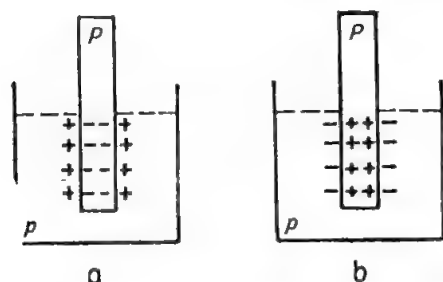


Fig. 7. Schema stratului dublu electric la cufundarea unui metal în soluția ionilor săi:

a — $P > p$; b — $P < p$.

I.2.2. Exprimarea potențialului de electrod

Relația care exprimă valoarea potențialului de electrod, cunoscută sub numele de relația lui Nernst, poate fi obținută pe cale

termodinamică. Mai simplu se obține însă, prin explicitarea mecanismului de formare a stratului dublu electric.

Ionilor metalici din soluțiile diluate li se pot atribui tot atâtea grade de libertate ca în cazul unui gaz ideal. Se poate, deci, modela situația la interfața electrod-soluție, prin molecule de gaz care, la ni-

velul interferenței ar trece de la presiunea P (considerată presiunea ionilor metalici în interiorul metalului) la presiunea p (presiunea ionilor în soluție). Trecerea ionilor din metal în soluție, în ipoteza că $P > p$, se face cu comunicare de energie ionului și procesul decurge spontan. Pe măsură ce ionii trec în soluție, bariera electrică datorită negativării electrodului crește, iar la un moment dat, energia câștigată prin trecerea de la presiunea mai mare P , la presiunea mai mică p , este contracarată de energia cheltuită pentru traversarea cimpului electric.

La echilibru, energiile puse în joc devin egale. Însumând pentru un mol de substanță ce trece din metal în soluție, egalitatea se păstrează, adică, lucrul mecanic împotriva forțelor electrice trebuie să fie egal cu lucrul implicat de variația de presiune pentru molul care trece în soluție:

$$W_e \rightleftharpoons W_{\Delta p}$$

Lucrul electric W_e pentru un ion-gram de ioni cu valența z este:

$$W_e = \epsilon z e \mathfrak{U} = \epsilon z F$$

unde: ϵ este potențialul de electrod;

F — numărul lui Faraday.

$W_{\Delta p}$ se obține prin integrarea lucrului elementar la variația de presiune dP :

$$\int dW_{\Delta p} = \int V dP$$

Dar s-a considerat că ionii din soluție se comportă ca un gaz ideal; pentru 1 mol de substanță se poate scrie:

$$PV = RT$$

de unde:

$$V = \frac{RT}{P}$$

Integrând de la presiunea P în metal, la presiunea p , în soluție, se obține:

$$\int dW_{\Delta p} = \int_P^p RT \frac{dp}{p} = RT \int_P^p \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p}{P}$$

La echilibru relația se poate scrie:

$$\epsilon z F = + RT \ln \frac{p}{P} = - RT \ln \frac{P}{p}$$

de unde:

$$\varepsilon = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{p}$$

Intrucit p reprezintă presiunea osmotică a ionilor metalici din soluție, aceasta este proporțională cu concentrația și se poate scrie; $p = kc$. Înlocuind p în relația anterioară se obține:

$$\varepsilon = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{k \cdot c} = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{k} + \frac{RT}{zF} \ln c$$

Cînd concentrația ionilor în soluție este normală ($c=1$) termenul al doilea din membrul doi al ecuației se anulează și valoarea potențialului de electrod devine:

$$\varepsilon = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{k} = \varepsilon^\circ$$

Acest potențial se numește potențial normal de electrod și se notează cu ε° . Introducînd în expresia generală a potențialului de electrod, se obține:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \frac{RT}{zF} \ln c$$

Pentru un electrod la care are loc schimb de anioni, expresia finală, dedusă în același mod, este:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{zF} \ln c$$

Dacă în relația generală a potențialului de electrod se introduc valorile constantelor $R=8,316 \text{ V} \cdot \text{C}$ și $F=96\,490 \text{ C}$ și se trece la logaritmi zecimali se obține:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \frac{0,0002T}{z} \lg c$$

La temperatura standard de 25°C , $T=273+25=298$, expresia devine:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \frac{0,059}{z} \lg c$$

În mod analog, relația pentru un electrod cu anioni este:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{0,059}{z} \lg c$$

(Despre variația potențialului de electrod în funcție de concentrația ionilor în soluție se va vorbi la polarizație.)

1.2.3. Măsurarea potențialului de electrod

Determinarea valorilor absolute ale potențialelor de electrod ar fi posibilă dacă s-ar dispune de un electrod de comparație cu potențial zero. Cum însă, asemenea electrod nu există, în mod convențional s-a ales ca electrod de potențial zero *electrodul de hidrogen*. Acest electrod este format dintr-o lamă de platină platinată, introdusă într-o soluție de acid clorhidric de concentrație normală (1 N) și saturată prin barbotare continuă cu hidrogen gazos (fig. 8). Lama de platină servește numai ca suport pentru hidrogenul gazos. Concentrația ionilor de hidrogen și presiunea acestora este egală cu unitatea. Reacția de electrod la echilibru este:

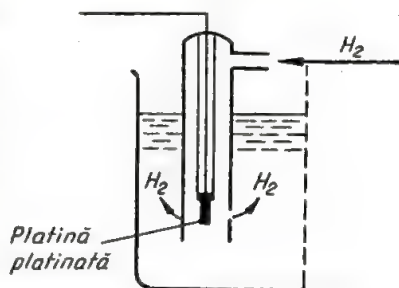


Fig. 8. Schema electrodului de hidrogen.

Ținând seama că potențialul acestui electrod se consideră egal cu zero, tensiunea electromotoare (t.e.m.) măsurată între acest electrod și oricare alt electrod va fi echivalentă cu potențialul electrodului respectiv.

Folosirea curentă a electrodului de hidrogen ca electrod de comparație este greoaie. Din acest considerent, în practică se folosește mai frecvent ca electrod de comparație electrodul de calomel sau electrodul de clorură de argint ale căror potențiale au fost stabilite în raport cu electrodul de hidrogen. Acești electrozi sînt reversibili în raport cu anionul Cl^{-} .

Electrodul de calomel este format din mercur în contact cu o soluție de clorură de potasiu saturată cu calomel. Potențialul electrodului de calomel depinde de concentrația ionilor de clor, respectiv concentrația clorurii de potasiu. De obicei se folosesc trei concentrații ale acesteia: 0,1 N; 1,0 N și saturată. Potențialele acestor electrozi de comparație față de electrodul normal de hidrogen, la temperatura de 25°C sînt următoarele:

Electrodul	Potențialul, V
Hg, Hg_2Cl_2 (solidă), KCl 0,1 N	0,3338
Hg, Hg_2Cl_2 (solidă), KCl 1,0 N	0,2800
Hg, Hg_2Cl_2 (solidă), KCl saturată	0,2415

Construcția electrodului de calomel este prezentată în fig. 9. Pentru ca rezultatele măsurătorilor cu electrodul de calomel să fie reproductibile, la construcția lui trebuie să se folosească substanțe pure.

O utilizare largă are și electrodul de clorură de argint, format dintr-o lamă de argint acoperită cu clorură de argint, în contact cu

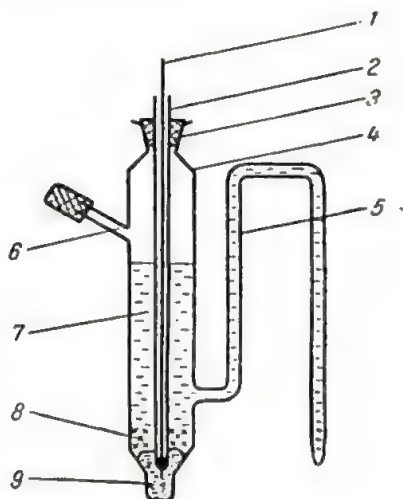


Fig. 9. Schema electrodului de calomel:

- 1 — fir de platină; 2 — tub de sticlă; 3 — dop; 4 — vas de sticlă; 5 — sifon; 6 — braț de umplere; 7 — soluție de KCl; 8 — calomel; 9 — mercur.

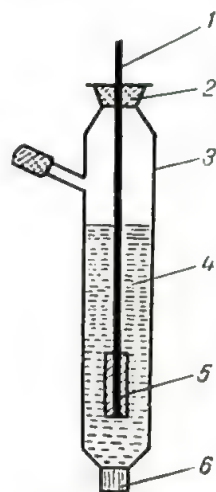


Fig. 10. Schema electrodului de clorură de argint:

- 1 — fir de argint; 2 — dop; 3 — vas de sticlă; 4 — soluție de KCl; 5 — clorură de argint; 6 — sticlă poroasă.

o soluție de clorură de potasiu (fig. 10). Potențialul acestui electrod față de electrodul normal de hidrogen este 0,2224 V.

Măsurarea tensiunii electromotoare între electrodul de studiat și electrodul de comparație nu se poate face cu un voltmetru obișnuit, decât cu o precizie foarte redusă, deoarece în timpul măsurării, prin circuit trece un curent relativ mare (de ordinul a 10^{-3} A). Trecerea curentului este însoțită de fenomene care modifică valoarea potențialului de electrod, au loc căderi ohmice etc., de aceea valoarea măsurată va fi mai mică decât cea reală. Prin urmare, este important ca în timpul măsurării curentul să fie cât mai mic posibil. Din acest motiv, pentru realizarea măsurării exacte a t.e.m. nu sînt indicate aparate cu citire directă a tensiunii. Se folosește metoda compensa-

ției a lui Poggendorf. În timpul măsurării prin această metodă, prin circuit nu trece nici un curent. Schema de principiu a punții de măsurare este prezentată în fig. 11. La capetele firului calibrat AB , cu rezistență electrică mare, este conectat un acumulator C . Firul potențiometric este întins pe o riglă gradată. Cu ajutorul cursorului D se poate stabili un contact mobil cu oricare porțiune a firului. Este important ca acumulatorul să aibă o t.e.m. superioară celei care apare între electrodul de măsurat și electrodul de comparație (elementul X). Cu ajutorul cursorului mobil D se face compensarea elementului X față de acumulator (prin galvanometru nu trece curent), apoi se procedează în același mod, introducând în circuit, în locul elementului X , un element N , a cărui t.e.m. este cunoscută.

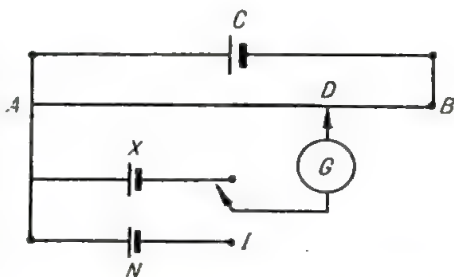


Fig. 11. Schema de principiu pentru măsurarea t.e.m. prin metoda compensației.

Se obține:

$$\frac{E_X}{E_N} = \frac{AD}{AD'}, \text{ de unde } E_X = \frac{AD}{AD'} E_N$$

unde: E_X este tensiunea electromotoare a elementului X format din electrodul de măsurat și electrodul de comparație;

E_N — t.e.m. a elementului cunoscut (elementul normal Weston, despre care se va vorbi mai departe);

AD și AD' sînt gradațiile pe rigla pe care este întins firul calibrat, în pozițiile de compensare a elementului X și respectiv N .

Dacă firul AB este întins pe o riglă de 1 m divizată în milimetri, iar acumulatorul C are 2 V, precizia corespunde la 2 mV sau, apărind jumătate de milimetru, precizia punții este de 1 mV. Pentru măsurători mai exacte, în locul sirmei se pot folosi cutii de rezistențe.

S-a considerat că elementul cu t.e.m. cunoscută N este elementul normal Weston. Acest element, cu t.e.m. $E_s = 1,0183$ V la 20°C , se numește *pilă etalon* și se caracterizează printr-o mare constanță în timp a t.e.m. și o bună reproductibilitate. Este format dintr-un electrod de amalgam de cadmiu (12,5% cadmiu) în contact cu o soluție saturată de sulfat de cadmiu și un al doilea electrod format din

mercur și sulfat de mercur (mercuros) solid, în contact cu aceeași soluție saturată de sulfat de cadmiu. În fig. 12 este prezentată construcția unui element normal Weston.

Prin metoda descrisă se determină, așa cum s-a arătat, t.e.m. a pilei formată din electrodul al cărui potențial trebuie măsurat și electrodul de comparație. Se știe că t.e.m. a unei pile poate fi reprezentată ca suma algebrică a potențialelor separate de electrod:

$$E = \epsilon_a - \epsilon_c$$

unde: E este t.e.m. a pilei:

ϵ_a — potențialul electrodului pozitiv;

ϵ_c — potențialul electrodului negativ.

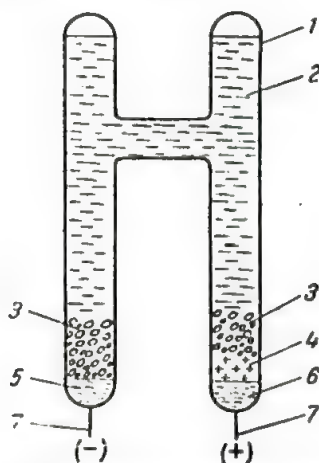


Fig. 12. Schema elementului normal Weston:

1 — vas de sticlă; 2 — soluție de sulfat de cadmiu; 3 — cristale de sulfat de cadmiu; 4 — sulfat de mercur; 5 — amalgam de cadmiu; 6 mercur; 7 — fir de platină.

În cazul când s-a folosit ca electrod de comparație electrodul de hidrogen, al cărui potențial, prin convenție, este zero, ($\epsilon_H = 0$), t.e.m. măsurată va fi chiar potențialul electrodului în studiu, având semnul plus sau minus, după cum în ansamblul elementului pe care l-a format împreună cu electrodul de hidrogen a fost electrod pozitiv sau negativ. De exemplu electrodul Cu/Cu^{2+} , format din cupru și ionii săi în soluție, având concentrația 1 N, asociat cu electrodul de hidrogen, va constitui electrodul pozitiv și t.e.m. măsurată $E_x = 0,34$ V, va constitui chiar potențialul normal al electrodului Cu/Cu^{2+} , deoarece:

$$\epsilon_a = E + \epsilon_H = +0,34 + 0 = +0,34 \text{ V.}$$

Dacă în locul electrodului de Cu/Cu^{2+} se va măsura potențialul electrodului Ni/Ni^{2+} , acest electrod va fi electrodul negativ al elementului format cu electrodul de hidrogen. În acest caz potențialul de electrod este:

$$\epsilon_c = \epsilon_a - E_x = 0 - 0,23 = -0,23 \text{ V.}$$

Faptul că în elementele formate de electrodul de hidrogen cu metale, uneori este electrod pozitiv, alteori electrod negativ, este o dovadă că potențialul real al electrodului de hidrogen nu este zero,

ci are o valoare față de care unele metale au potențialul de electrod mai electropozitiv, altele mai electronegativ.

Pentru a preciza locul pe care un metal îl ocupă față de altul, din punct de vedere al potențialului de electrod, s-a alcătuit scara potențialelor normale, adică a potențialului de electrod. În tabelul 1 se dau valorile potențialelor normale, la 25°C.

Tabelul 1

Potențialele normale ale unor metale în raport cu electrodul standard de hidrogen

Metale:	Potențialul, V	Metale	Potențialul, V
Li/Li ⁺	-3,045	H ₂ /2H ⁺	0,000
K/K ⁺	-2,925	Sb/Sb ³⁺	+0,2
Rb/Rb ⁺	-2,925	Bi/Bi ³⁺	+0,2
Cs/Cs ⁺	-2,922	Cu/Cu ²⁺	+0,345
Ca/Ca ²⁺	-2,87	2Hg/Hg ₂ ²⁺	+0,798
Na/Na ⁺	-2,713	Ag/Ag ⁺	+0,799
Mg/Mg ²⁺	-2,38	Hg/Hg ₂ ²⁺	+0,854
Al/Al ³⁺	-1,66	2Br ⁻ /Br ₂	+1,066
Zn/Zn ²⁺	-0,762	2Cl ⁻ /Cl ₂	+1,358
Fe/Fe ²⁺	-0,440	Au/Au ⁺	+1,7
Cd/Cd ²⁺	-0,402	2F ⁻ /F ₂	+2,87
Co/Co ³⁺	-0,27		
Ni/Ni ²⁺	-0,23		
Sn/Sn ²⁺	-0,140		
Pb/Pb ²⁺	-0,126		

În practică, în locul electrodului de hidrogen, greu de manipulat, se folosește frecvent electrodul de calomel. În acest caz valorile obținute prin măsurare se recalculează în raport cu electrodul normal de hidrogen:

$$\epsilon = \epsilon_{cal} \pm E$$

unde: ϵ este potențialul electrodului măsurat față de electrodul normal de hidrogen;

ϵ_{cal} — potențialul electrodului de calomel față de potențialul electrodului normal de hidrogen;

E — t.e.m. măsurată.

Pentru elementele de deasupra hidrogenului în scara potențialelor normale, se ia semnul minus, iar pentru cele de sub hidrogen, semnul plus.

I.3. Electroliză și polarizare

I.3.1. Tensiunea de descompunere electrolică

În paragraful anterior au fost prezentate fenomene care apar la interfața electrod-electrolit la echilibru, adică atunci când celula de electroliză nu este supusă acțiunii unui câmp electric exterior. În aceste condiții prin celulă nu trece curent electric.

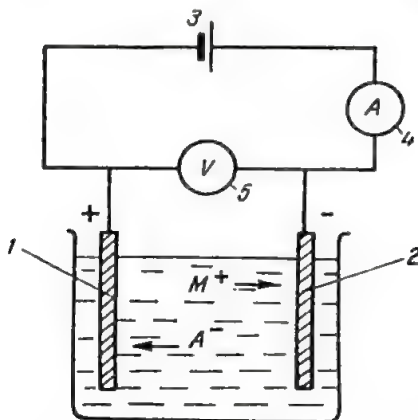


Fig. 13. Schema celulei de electroliză:

1 — anod; 2 — catod; 3 — sursă de curent continuu; 4 — ampermetru; 5 — voltmetru.

Dacă se consideră o celulă de electroliză în care se găsește o soluție a substanței MA, disociată în ioni M^+ și A^- și doi electrozi 1 și 2 (fig. 13) cărora li se aplică o tensiune U , de la o sursă exterioară de curent continuu, prin celulă va trece curent. La electrozi au loc reacțiile de descărcare a ionilor: $M^+ + e = M$ la catod și $A^- - e = A$ la anod. Tensiunea la care are loc procesul de descompunere a substanței MA în elementele M și A se numește *tensiune de descompunere electrolică*.

Tensiunea de descompunere se poate exprima prin relația:

$$U = \epsilon_a - \epsilon_c$$

unde: U este tensiunea de descompunere electrolică;

ϵ_a — potențialul anodic la care are loc descărcarea anionilor pe electrod;

ϵ_c — potențialul catodic la care are loc descărcarea cationilor.

I.3.2. Polarizare electrolică

Trecerea curentului prin limita de separare electrod-electrolit este însoțită de o schimbare a valorii potențialului de electrod față de valoarea de echilibru. Se notează cu ϵ_c potențialul de echilibru și cu ϵ_d potențialul de descărcare. Se definește polarizare electrolică diferența între potențialul de descărcare al ionilor și potențialul de echilibru:

$$\eta = \epsilon_d - \epsilon_c$$

sau, scriind valoarea polarizării separat pentru catod și anod, rezultă:

$$\eta = \epsilon_{ad} - \epsilon_{dc} - (\epsilon_{ca} - \epsilon_{ce}) = \epsilon_{ad} - \epsilon_{cd} - (\epsilon_{ae} - \epsilon_{ce}) = U - E$$

de unde:

$$U = E + \eta$$

în care indicii a și c reprezintă anod și respectiv catod, U tensiunea aplicată la electrozi, E , t.e.m. între cei doi electrozi la echilibru.

Pentru explicitarea cauzelor polarizării electrodice, se consideră procesele în succesiunea lor, în cazul electrodepunerii unui ion metalic M^{z+} . Principalele faze ale proceselor catodice, prezentate schematic în fig. 14 sînt:

1 — Transportul ionilor din soluție spre suprafața electrodului;

2 — Deshidratarea ionilor sau desfacerea ionilor complecși;

3 — Neutralizarea (descărcarea) pe suprafața electrodului;

4 — Trecerea atomilor, rezultați prin descărcare pe electrod, în rețeaua cristalină metalică (în cazul descărcării altor ioni, trecerea atomilor formați, sub formă de molecule etc.).

În fig. 14, linia AB reprezintă suprafața electrodului, iar linia $A'B'$ limita stratului din imediata vecinătate a electrodului (pelicula catodică, în cazul considerat). În continuare se examinează mai detaliat fiecare etapă amintită mai sus. Astfel, în etapa 1, ionii din imediata vecinătate a catodului se descarcă, deci din pelicula catodică dispar ionii M^{z+} . Sub influența cîmpului electric, prin migrare vin alți ioni din interiorul soluției. Dacă viteza de descărcare a ionilor pe electrod este mai mare decît viteza lor de migrare, va apare un gradient de concentrație între concentrația ionilor în pelicula catodică și restul soluției. Acest fapt determină mișcarea ionilor din soluție spre electrod prin difuziune.

Scăderea concentrației ionilor metalici în pelicula catodică, datorită trecerii curentului, duce la schimbarea valorii potențialului de electrod și apare ceea ce se numește *polarizarea de concentrație*.

Dacă, sub acțiunea curentului, anodul trece în soluție tot sub formă de M^{z+} , pelicula anodică se va îmbogăți în ioni metalici față de restul soluției. Luînd în considerație concentrațiile ionilor din pe-

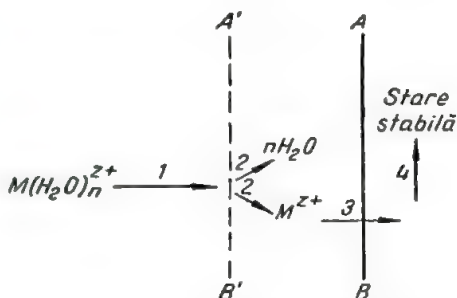


Fig. 14. Schema procesului de descărcare a unui ion metalic.

licula catodică și pelicula anodică, datorită polarizării de concentrație apare o t.e.m. care se poate exprima prin relația:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

Această t.e.m. se opune trecerii curentului, se datorește polarizării de concentrație și se numește *tensiune contraelectromotoare*. Polarizarea de concentrație poate fi micșorată prin agitarea soluției (aducerea ionilor în pelicula electrodică prin convecție) sau circulând soluția de electrolit prin celula de electroliză. Prin acești doi factori se reîmprospătează soluția din vecinătatea electrozilor. Oricât de puternică ar fi agitarea, pe fața electrodului egalizarea concentrației se poate face numai prin difuziune. Prin urmare, toți factorii care măresc viteza de difuziune contribuie la depolarizare. Dintre acești factori, un rol important îl au temperatura și concentrația electrolitului. Ridicarea temperaturii și creșterea concentrației electrolitului au ca efect micșorarea polarizării de concentrație.

Etapele 2, 3 și 4 se desfășoară la suprafața electrodului. Viteza de desfășurare a acestor etape și energiile pe care le implică depind de natura ionului care se descarcă pe electrod. Deplasarea potențialului de electrod de la valoarea de echilibru datorită uneia din aceste etape se numește *supratensiune*. Supratensiunea, prin urmare, se datorește faptului că procesul de electrod necesită un surplus de energie, fie pentru deshidratarea ionilor, fie pentru trecerea prin bariera de potențial, fie pentru integrarea în rețeaua cristalină. Agitarea soluției nu are nici o influență asupra vitezei acestor procese, ci doar ridicarea temperaturii. Experimental s-a stabilit că depunerea pe catod a ionilor de zinc, mercur, cupru, cadmiu, argint, din soluțiile de săruri simple ale acestor metale are loc cu supratensiune mică, pe cînd depunerea ionilor de nichel, fier, cobalt, hidrogen este însoțită de o supratensiune ridicată. În cadrul etapelor care produc supratensiune, un rol important îl joacă trecerea ionului descărcat pe catod, în rețeaua cristalină, care va fi explicat detaliat în continuare.

1.3.3. Supratensiunea hidrogenului

La depunerea electrolitică a metalelor, în general nu este de dorit ca pe catod să se descarce și hidrogen, pentru că aceasta aduce după sine scăderea randamentului de curent, creșterea valorii pH-ului în pelicula catodică, obținerea depozitelor catodice cu incluziuni, cu tensiuni interne, fragile etc. Datorită acestui fapt, nu este lipsit de importanță să se cunoască cum poate fi împiedicată descărcarea io-

nilor de hidrogen pe catod, respectiv cum poate fi mărită supratensiunea hidrogenului.

Tafel a studiat sistematic supratensiunea de descărcare a hidrogenului pe o serie de metale și a dedus o relație empirică ce-i poartă numele:

$$\eta_H = a + b \lg i$$

unde: η_H este supratensiunea hidrogenului;

a — constantă care depinde de natura metalului catod;

b — constantă care pentru soluții apoase are valoarea de aproximativ 0,12 V;

i — densitatea de curent.

(Relația Tafel a fost dedusă și confirmată pe cale termodinamică).

Chiar din relația de mai sus rezultă că supratensiunea hidrogenului pe diferite metale (catod) are valori diferite. În tabelul 2 se dau valorile supratensiunii η_H pe diferite metale.

Tabelul 2

Valorile lui η_H la descărcarea hidrogenului pe diferite metale

Metalul	η_H, V
Platină platinată	0,005
Platină lucioasă	0,08]
Aur	0,02
Argint	0,15
Nichel (buretos)	0,05
Nichel (lucios)	0,21
Cupru	0,16
Fier	0,17
Plumb	0,64
Mercur	0,78

Din tabel se observă că supratensiunea hidrogenului pe nichel este mai mică decât potențialul normal al nichelului (v. tabelul 1), ceea ce va face ca odată cu descărcarea ionilor de nichel să se descarce pe catod și ioni de hidrogen. Totuși din relația lui Tafel se observă că supratensiunea hidrogenului crește odată cu mărirea densității de curent, ceea ce face să alegem densități optime pentru fiecare baie de electroliză. În tabelul 3 se dau valorile supratensiunii hidrogenului pe diferite metale la densități de curent între 0 și 150 mA/dm².

Datele din tabelul 3 permit să tragem concluzia că acționînd asupra densității de curent la catod în timpul depunerii unui metal, putem împiedica sau frîna descărcarea ionilor de hidrogen.

Tabelul 3

Valorile supratensiunii, η_{II} , în V, pe diferite metale, la densități diferite de curent și temperatura de 25°C

Metalul (electrod)	Densitatea de curent, A/dm ²								
	0	0,01	0,1	0,2	0,5	1	10	50	105
Au	—	0,122	0,241	—	0,332	0,390	0,588	0,770	0,807
Cd	0,466	0,651	0,981	—	1,086	1,134	1,216	1,246	1,257
Cu	—	0,351	—	—	0,548	0,584	0,801	1,186	1,269
Pt (platinată)	0,000	0,0034	0,0154	0,0208	0,0272	0,0300	0,0405	0,0418	0,0495
Pt (lucioasă)	—	—	0,024	0,031	0,051	0,068	0,288	0,573	0,768
Al	—	0,499	0,565	0,625	0,745	0,826	0,996	1,273	1,292
Ag	—	0,2981	0,4751	0,5787	0,6922	0,7618	0,8749	1,0300	1,0811
Sn	0,2411	0,3995	0,8561	0,9469	1,0258	1,0767	1,2230	1,2380	1,2286
Fe	0,2026	0,2183	0,4036	0,4474	0,5421	0,5571	0,8184	1,2561	1,2908
Zn	—	—	0,716	0,726	0,726	0,746	1,064	1,201	1,243
Ni	—	—	0,563	0,663	0,705	0,747	1,048	1,208	1,254
Pb	—	—	0,52	—	1,060	1,090	1,179	1,235	1,290

I.3.4. Descărcarea ionilor la catod

Deoarece pînă acum s-a considerat că soluția de electrolit cuprinde ionii unui singur metal și numai acești ioni iau parte la procesele catodice, în continuare se ia în considerație o soluție care conține ionii mai multor metale. În acest caz, ordinea descărcărilor pe catod va fi determinată de implicațiile de lucru mecanic în cazul fiecărui ion. Ionii a căror descărcare pe catod se face cu consum minim de energie se vor depune primii. Pentru exemplificare se consideră că în soluție se găsesc ionii a trei metale diferite M_1^+ , M_2^+ și M_3^+ , de concentrații egale.

Conform relației lui Nernst, potențialul de electrod al unui metal, în raport cu ionii săi în soluție, $\epsilon = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{p}$, este cu atât mai electronegativ, cu cît P este mai mare. La deducerea relației integrarea s-a făcut de la P la p , luîndu-se în considerație trecerea ionilor din metal în soluție. Dacă procesul se desfășoară în sens invers, ionii metalici trec din soluție pe metal, integrarea se va face de la p

la P . În acest caz, lucrul de trecere din soluție pe catod, în cazul celor trei ioni considerați, va fi:

$$\begin{aligned} \text{— pentru } M_1^+: \int dW_{\Delta P} &= \int_p^{P_1} RT \frac{dP_1}{P_1} = RT \ln \frac{P_1}{p} \\ \text{— pentru } M_2^+: \int dW_{\Delta P} &= \int_p^{P_2} RT \frac{dP_2}{P_2} = RT \ln \frac{P_2}{p} \\ \text{— pentru } M_3^+: \int dW_{\Delta P} &= \int_p^{P_3} RT \frac{dP_3}{P_3} = RT \ln \frac{P_3}{p}, \end{aligned}$$

întrucît s-a considerat $p_1=p_2=p_3=p$.

Dacă $P_1 > P_2 > P_3$, din relațiile date mai înainte rezultă că în acest caz, ionul M_3^+ necesită lucrul cel mai mic pentru trecerea din soluție pe catod. În același timp, cu cît P este mai mic, cu atît potențialul de electrod are o valoare mai puțin negativă. Rezultă că dintr-o soluție care conține mai mulți ioni susceptibili a se descărca la catod, primii care se vor depune vor fi acei ioni al căror potențial de electrod are o valoare mai pozitivă (mai puțin electronegativă).

Ca exemplu se consideră o soluție care conține ioni de cupru, nichel și zinc, în concentrații egale cu unitatea ($c=1$ N). Întrucît concentrația este egală cu unitatea, potențialele de electrod vor fi chiar potențialele normale. Din tabelul 1 se știe că $\epsilon^\circ \text{Cu}^{2+} = +0,34$ V; $\epsilon^\circ \text{Ni}^{2+} = -0,23$ V; $\epsilon^\circ \text{Zn}^{2+} = -0,762$ V. Conform acestor valori, întâi se va depune la catod cuprul, apoi nichelul și ulterior zincul. Supunînd soluția la electroliză, se constată că procesul decurge conform celor explicate anterior.

În cazul cînd sînt prezenți și ioni de hidrogen, aceștia se vor descărca după metalele cu potențial de electrod pozitiv (cele care îl urmează în seria potențialelor normale) și înaintea metalelor cu potențial de electrod negativ (cele care îl preced în seria potențialelor normale).

Întrucît ionii nu se descarcă pe catod la potențialul de echilibru, ci la o valoare schimbată datorită polarizării electrolitice, acționînd asupra factorilor care modifică polarizația de concentrație și suprațensiunea, se poate modifica ordinea de descărcare, fapt deosebit de important pentru împiedicarea descărcării sau codescărcării ionilor de hidrogen, precum și pentru obținerea aliajelor prin codepunere electrolitică a două sau mai multe metale, așa cum se va arăta la capitolele respective.

II. Mecanismul formării depunerilor metalice electrolitice și factorii care condiționează depunerile de bună calitate

II.1. Electrocrystalizarea

Depunerile metalice obținute prin electroliză au structură cristalină. Întrucît procesul de formare a cristalelor are loc sub acțiunea curentului electric, formarea depunerilor cristaline prin electroliză a primit denumirea de *electrocrystalizare*.

Proprietățile fizico-mecanice ale depunerilor metalice depind direct de structura lor cristalină. Datorită acestui fapt, în practică se urmărește obținerea unor depozite metalice cu anumite proprietăți, de aceea trebuie să se lucreze în condiții de electroliză care să ducă la structuri cristaline pentru a conferi depunerii proprietățile dorite. În acest sens, este necesară cunoașterea mecanismului formării depunerilor cristaline, precum și influența factorilor care condiționează obținerea unor structuri corespunzătoare.

Studiul electrocrystalizării este dificil și din acest motiv, multă vreme depunerea electrolitică a metalelor s-a bazat pe încercări experimentale, pe date empirice, verificîndu-se în mod practic diferite rețete de băi electrolitice care să ducă la depuneri satisfăcătoare.

În stadiul actual se disting două domenii de investigație:

- studii de cinetică de electrod privind formarea și creșterea cristalelor;

- studii cu caracter morfologic, care urmăresc influența parametrilor de lucru (de electroliză) asupra structurii și formei depunerilor.

II.1.1. Viteza de formare a germenilor, de creștere a cristalelor și influența lor asupra structurii depunerii

Apariția primilor germeni cristalini a fost studiată pentru cazul depunerii electrolitice a argintului din soluții de azotat de argint. S-a ales acest electrolit deoarece din soluții de azotat se formează un număr relativ redus de cristale, ce pot fi numărate.

În urma studiilor efectuate de diverși cercetători, s-a ajuns la constatarea că numărul cristalelor formate, N_c , este legat de densitatea de curent, prin relația:

$$N_c = k \cdot i^n$$

exponentul n poate lua valori de la $n=1$ pentru densități mici de curent pînă la valori $n>2$, la densități mari de curent. Relația arată că numărul cristalelor formate pe unitatea de suprafață crește mult odată cu creșterea densității de curent, dar nu dă nici un indiciu asupra mecanismului formării cristalului.

În ultimii 15 ani s-au obținut unele succese în explicarea mecanismului electrocristalizării cu ajutorul modelelor atomice.

Nu se vor expune aici diferitele teorii prezente în literatura de specialitate, ci se va prezenta mecanismul electrocristalizării într-o formă simplificată. În acest scop se admit următoarele:

1) Descărcarea ionilor și intrarea lor în rețeaua cristalină sînt procese simultane.

2) Catodul are o sarcină electrică cu densitatea sarcinilor negative mai mare la virfuri.

3) Germenii de cristalizare apar și dispar continuu; cei care înîmplător au ajuns la o anumită mărime devin stabili și continuă să se dezvolte.

4) Pentru a avea o bună germinație trebuie să existe condiții de formare a cit mai mulți germeni care să depășească mărimea critică și să devină stabili.

Considerațiile de mai sus pot fi explicate astfel:

Sub acțiunea cîmpului electric ionii migrează spre catod, cu viteză direct proporțională cu intensitatea cîmpului și invers proporțională cu viscozitatea soluției și mărimea ionului hidratat. Ajunși la catod, ionii se deshidratează, dacă intensitatea cîmpului este suficient de mare, ajungînd în contact nemijlocit cu suprafața electrodului pe care se mișcă dezordonat, formînd aglomerări (configurații), pînă se realizează „întimplător” configurații stabile, ce nu se mai desfac, sau se atașează la configurații stabile deja existente, completîndu-le. Cînd ionii reușesc să formeze configurații stabile, se realizează de fapt anumite poziții relative, corespunzătoare structurii cristaline a metalului, care constituie germenele de cristalizare. Pe acest germene se vor depune alți ioni metalici în continuare, completînd structura cristalină și contribuind astfel la creșterea cristalului. De aici rezultă că depunerea ionilor la catod se poate face, fie prin constituire de germeni cristalini, fie prin completarea structurii cristaline a germenilor existenți.

Acest aspect al formării depunerilor metalice este foarte important pentru galvanoplastie, unde, obținerea unor depuneri de bună calitate implică o germinație bună, adică o structură microcristalină cât mai fină și mai omogenă. De aceea, pentru a obține asemenea depuneri trebuie să existe posibilitatea de formare a germenilor cristalini pe întreaga suprafață a catodului (în orice punct al suprafeței). Această probabilitate va exista numai în condițiile existenței pe suprafața electrodică a unui număr suficient de mare de ioni metalici deshidratați și neincluși în rețeaua cristalină. Numai în acest caz probabilitatea întâlnirii lor în poziții relativ corespunzătoare rețelei cristaline a metalului, va fi mare.

Intr-adevăr, în cazul metalelor care se depun electrolic cu supratensiune mare, fier, nichel, cobalt, depunerile formate sînt microcristaline. Supratensiunea este, în ultimă instanță, o măsură a dificultății intrării ionilor metalului respectiv în rețeaua cristalină. Datorită acestei dificultăți se întîrzie înglobarea lor în rețea, creindu-se astfel posibilitatea constituirii de germeni.

În cazul metalelor care se depun fără supratensiune, sau cu supratensiune mică, depunerile obținute constau din cristale mari. Faptul se datorește ușurinței ionilor de a se îngloba în rețeaua cristalină a germenilor existenți, fără a se realiza configurații care să poată constitui noi germeni de cristalizare.

De fapt este vorba de viteza cu care decurge procesul de germinație și viteza cu care se produce creșterea germenilor existenți. În cazul în care viteza de creștere a cristalelor este mult mai mare decît cea a formării de germeni cristalini, depozite constituite din cristale separate (mari). Asemenea depozite se formează în cazul depunerii argintului, plumbului, staniului etc., din soluții de săruri simple. Se pot obține depozite compacte, microcristaline și în cazul acestor metale, dar supunînd la electroliză, nu săruri simple, ci săruri complexe. În acest caz, ionii complecși existenți în soluție implică supratensiuni de descărcare pe catod, deci formarea depunerilor microcristaline.

Prin folosirea sărurilor complexe s-a realizat de fapt o egalizare a vitezelor de germinație și creșterea cristalelor.

Sînt, însă, metale în soluții de săruri simple la care vitezele de germinație și de creștere a cristalelor sînt apropiate. În acest sens, se pot cita: cuprul, zincul, nichelul, cobaltul, fierul care dau depuneri compacte la electroliza soluțiilor sărurilor lor simple.

Cînd viteza de formare a germenilor este mult mai mare decît viteza de creștere a cristalelor, se formează depuneri pulverulente. Aceste situații se pot crea numai prin acțiunea parametrilor de lucru, în primul rînd prin creșterea mare a densității de curent (vezi para-

graful următor). Formarea unor asemenea depuneri este posibilă în cazul oricărui metal, cînd se depășește o anumită limită a valorii densității de curent, limită specifică metalului și electrolitului.

II.2. Factorii care influențează calitatea depunerilor

În general, depunerile cu structură fină și compactă sînt calitativ superioare. S-a arătat că unele metale au tendința de a forma depuneri mai compacte, altele mai puțin compacte sau depuneri de cristale izolate. În afară de această tendință, ce ține de natura metalului, forma depunerii metalice este influențată direct de diferiții parametri de lucru. În continuare se va arăta rolul principalilor factori care afectează structura depunerilor.

II.2.1. Densitatea de curent

Exprimată prin raportul între intensitatea curentului de electro-liză și suprafața electrodului — în speță suprafața catodului — reprezintă în fapt viteza de depunere a ionilor metalici. Este evident că cu cît această viteză va fi mai mare, cu atît este mai pronunțată sărăcirea peliculei catodice în ioni ai metalului ce se depune.

Dacă considerăm C_0 concentrația inițială a ionilor metalici în întregul volum al soluției de electrolit, inclusiv în pelicula catodică, ca urmare a procesului de electro-liză concentrația lor în pelicula catodică scade de la C_0 la C . Fie $\Delta C = C_0 - C$ această scădere a concentrației care va schimba și potențialul de electrod, deoarece valoarea lui este influențată direct de concentrația ionilor:

$$\epsilon = \epsilon^\circ + \frac{RT}{zF} \ln C_0 - \frac{RT}{zF} \ln \Delta C$$

unde C reprezintă concentrația ionilor în soluția de electrolit.

De asemenea se observă că cu cît crește ΔC , potențialul de electrod este deplasat spre valori negative. În acest fel se ajunge la un potențial al catodului la care devine posibilă formarea de noi germeni cristalini pe întreaga suprafață a electrodului.

Pentru a înțelege mai ușor se ia în considerație formarea unui germene cristalin. Lucrînd cu densitate mare de curent, în jurul acestui germene concentrația ionilor metalici scade mult. În consecință, potențialul cristalului în creștere este deplasat spre valori negative față de potențialul de echilibru. Această deplasare duce, însă, la deplasarea potențialului întregii suprafețe a catodului. După un timp,

catodul capătă un astfel de potențial încît devine posibilă formarea unor noi germeni, pe acele porțiuni pe care înainte nu se descărcau ioni, încît aceștia se găsesc în cantitate suficientă pentru a se constitui în configurații stabile. În momentul următor, situația se repetă în alt punct al suprafeței, încît practic, se formează mereu noi germeni cristalini, pe întreaga suprafață catodică.

Rezultă evident că pentru obținerea unor depuneri fin cristalizate, se recomandă să se lucreze cu densitate mare de curent pe catod.

Totuși, mărirea densității de curent, în timpul electrolizei, se poate face numai pînă la o anumită limită, caracteristică pentru fiecare caz în parte. Limita este impusă de posibilitatea aducerii de noi ioni metalici din soluție la catod. După atingerea acestei limite, deplasarea în continuare a potențialului duce la descărcarea altor ioni, în special a ionilor de hidrogen. Ca urmare, pH-ul soluției în pelicula catodică crește, apare posibilitatea formării de compuși greu solubili (bazici), depozitul devine spongios, cu ocluziuni etc. La densități de curent și mai ridicate, viteza de formare a germenilor cristalini crește atît de mult, încît microcristalele nu mai au timp să se unească și depunerea devine pulverulentă.

Limita densității de curent critice poate fi, însă, deplasată prin acțiunea altor factori, care să faciliteze aducerea de noi ioni metalici din soluție la catod, factori cum sînt în primul rînd agitarea soluției și temperatura.

II.2.2. Agitarea soluției

Rolul esențial al agitării soluției de electrolit este acela de a favoriza aducerea ionilor metalici din interiorul băii în pelicula catodică. Efectul se manifestă prin frînarea tendinței de sărăcire a peliculei în ioni metalici, de a contracara polarizația de concentrație. Rezultă de aici că agitarea va defavoriza formarea structurilor microcristaline. Acest fapt face ca în general folosirea agitării să fie îmbinată cu o creștere corespunzătoare a densității de curent. În acest mod se pot obține depozite de calitate la densități ridicate de curent.

Nu în toate cazurile efectul agitării se manifestă în același mod. De exemplu, la depunerea cuprului dintr-o soluție de sulfat 0.5 N, fără agitare, se obține un depozit grosier, pe cînd agitînd soluția, depozitul este cu atît mai fin, cu cît agitarea este mai pronunțată. În acest caz se poate atribui structura mai fină, efectului mecanic, de frecare, pe care soluția în mișcare îl are asupra cristalelor.

O agitare ușoară a soluției poate duce la apariția unor curenți de convecție la suprafața catodului. În acest caz reîmprospătarea peli-

culei electrodice cu ioni metalici din soluție se face preferențial și depozitul metalic format poate prezenta striuri.

Agitarea favorizează de asemenea desprinderea bulelor gazoase formate la catod.

În concluzie, asociată cu creșterea corespunzătoare a densității de curent, efectul agitării este favorabil formării depunerilor cu structură fină.

Agitarea soluției se poate realiza mecanic sau prin barbotare cu aer. În cazul barbotării aerului pot apărea inconveniente datorită oxidării sau carbonatării anumitor constituenți ai băii.

II.2.3. Temperatura de lucru

Creșterea temperaturii băii de electroliză are ca efect scăderea viscozității soluției, ceea ce va ușura deplasarea ionilor, atât prin migrație, cât și prin difuziune. Prin urmare, ca și în cazul agitării, va fi favorizată reîmprospătarea peliculei catodice cu ioni metalici din interiorul soluției. În consecință, dacă numai temperatura va acționa, ceilalți factori fiind menținuți constanți, efectul ei se va manifesta prin formarea de depuneri cu structură grosieră (cristale mari).

Din acest motiv, creșterea temperaturii trebuie asociată cu creșterea densității de curent. Prin ridicarea temperaturii de lucru crește mult limita densității de curent la care se obțin depuneri de calitate. Efectul este mai pronunțat chiar decât în cazul agitării soluției, întrucât prin ridicarea temperaturii, crește viteza de difuziune.

Ridicarea temperaturii reduce mult capacitatea de absorbție a hidrogenului gazos în depozitul metalic. Acest aspect este important îndeosebi în cazul metalelor care se depun la catod concomitent cu descărcarea de hidrogen, cum este nichelul. Efectuând depunerea la temperatură, depunerile obținute sînt mai puțin casante, datorită cantității mai reduse de hidrogen absorbit în depozit.

Totuși, ridicarea temperaturii băii de electroliză, chiar asociată cu creșterea corespunzătoare a densității de curent, poate avea și efecte negative.

Astfel, se poate produce o schimbare a echilibrelor ionice în soluție, schimbare care poate provoca perturbații. Un exemplu îl constituie creșterea concentrației de ioni cuproși, Cu^+ , într-o soluție de sulfat de cupru, prin ridicarea temperaturii. Ionii cuproși contribuie la formarea unor compuși insolubili pe suprafața catodului, putînd în acest fel să compromită definitiv calitatea depunerii.

De asemenea trebuie amintit că prin ridicarea temperaturii scade supratensiunea de descărcare a hidrogenului, facilitînd descărcarea acestora, lucru nedorit.

În afară de efectele favorabile și defavorabile ale temperaturii, menționate anterior, este bine să se țină seama de faptul că există o limită superioară peste care nu se pot obține depuneri corespunzătoare, limită ce diferă de la metal la metal și de la baie la baie. Efectul se datorează în acest caz unei micșorări a valorii polarizării catodice în asemenea măsură, încât viteza de creștere a cristalelor devine mult mai mare decât cea de formare a germenilor.

Ținând cont de cele de mai sus, se poate aprecia când și în ce măsură este indicată electroliza cu ridicarea temperaturii. În cazul băilor de electroliză ce vor fi prezentate în capitolele următoare, se va arăta în fiecare caz rolul și valorile optime ale fiecărui parametru de lucru.

II.2.4. Concentrația ionilor metalici

Pentru a se înțelege rolul concentrației ionilor metalului ce se depune la catod, asupra structurii depunerilor, se consideră sarea MA a unui metal oarecare, în soluții de diferite concentrații. Dacă este vorba de același metal și aceeași sare a sa, dar în soluții în care diferă concentrația ionilor metalului de depus, se poate considera constantă orice altă polarizație în afară de polarizația de concentrație.

Datorită depunerii de ioni metalici pe catod, concentrația ionilor în imediata vecinătate a acestuia va scădea. Această scădere — polarizație de concentrație — va fi invers proporțională cu concentrația ionilor metalici în soluție. În soluții concentrate, în jurul cristalelor în creștere vor exista în permanență ioni metalici, care datorită lucrului minim necesar includerii lor în rețeaua cristalului, se vor depune mereu pe aceasta; nu se ajunge la situații de aglomerări de ioni deshidratați pe întreaga suprafață a catodului, aglomerări care să ducă la configurații stabile, constituind germeni de cristalizare. La prima vedere pare paradoxal ca, la o concentrație mare a ionilor în soluție să fie mai mică probabilitatea formării de noi germeni cristalini. Aceasta numai la prima vedere, întrucât în aceste condiții posibilitatea intrării ionilor în rețelele cristalelor în creștere este foarte mare, existind în permanență noi ioni apti a se depune. Practic, nu se realizează în jurul cristalului acea sărăcire în ioni metalici care să frâneze creșterea lui prin „lipsă” de ioni, fapt ce ar crea, pe de o parte posibilitatea aglomerării de ioni în alte puncte ale catodului, iar pe de altă parte, ar implica deplasarea potențialului întregului catod spre valori negative, creindu-se condiții pentru formare de noi germeni cristalini.

Nu trebuie să se deducă de aici că pentru obținerea unor depuneri de calitate este neapărat necesar să se lucreze cu soluții diluate.

Dimpotrivă, este bine să se folosească băi care să conțină cantități cât mai mari din sarea metalului ce se depune. Se intervine, însă, în alt mod pentru a face ca concentrația ionilor săi să nu fie prea mare, deși în soluție există o cantitate mare de metal. Acționînd în sensul reducerii gradului de disociere electrolică a sării dizolvate, numărul de ioni va fi mai mic. Practic aceasta se poate realiza în două feluri: fie introducînd în baia de electroliză un compus care are anion comun cu al sării metalului ce se depune, fie prin folosirea de săruri complexe.

Compușii cu anioni comuni pot fi săruri ale metalelor alcaline, ai căror cationi nu se vor descărca pe catod dat fiind potențialul lor de electrod foarte electronegativ. În cazul depunerii unor metale cu potențial de descărcare mult mai electropozitiv decît al hidrogenului, în baia de electroliză se poate introduce chiar un acid avînd anionul comun cu al sării metalului. De exemplu, în cazul depunerii electrolitice a cuprului din soluții de sulfat de cupru, în baia de electroliză se introduce acid sulfuric, sau în cazul depunerii aurului din soluții de clorură aurică se introduce acid clorhidric.

Anionul comun al adaosului și al sării metalice face ca sarea să nu disocieze total. Pe altă parte, pe măsură ce ionii metalului se depun și apare tendința sărăcirii prea pronunțate în ioni metalici, disociază o nouă cantitate de sare dizolvată, punînd la dispoziție ioni metalici. În plus aceste adaosuri au efect favorabil și asupra conductibilității soluției.

Cînd nici acest mod de lucru nu este suficient, se lucrează cu săruri complexe. Este cazul metalelor ce se descarcă pe catod fără supratensiune, al căror reprezentant tipic este argintul. S-a arătat, că pentru a se obține depuneri corespunzătoare de argint, se folosește baie de cianură dublă de argint și sodiu sau potasiu. În acest caz, chiar la un conținut ridicat al băii în sare de argint, numărul ionilor Ag^+ în soluție este foarte mic datorită gradului de disociere mic al celei de a doua trepte (vezi și disociația electrolică).

În cazul metalelor care se descarcă cu supratensiune mare chiar din soluții de săruri simple, cum sînt nichelul, cobaltul, fierul, în general nu sînt necesare precauții de acest gen.

II.2.5. Concentrația ionilor de hidrogen

Importanța concentrației ionilor de hidrogen în baia de electroliză, asupra depunerii ionilor metalici și formării depozitelor, este strîns legată de poziția metalului care se depune, în seria potențialelor normale (v. tabelul 1).

S-a arătat anterior (Cap. I.3.4) că un metal se depune la catod, cu atât mai ușor, cu cât potențialul său de electrod este mai electropozitiv. Evident că metalele situate în urma hidrogenului în seria potențialelor normale, în condiții de concentrații ionice egale și fără supratensiune de descărcare, se vor depune la catod înaintea hidrogenului. În aceste cazuri, pentru mărirea conductibilității electrolitului se poate folosi ca adaos un acid puternic, prezența ionilor de hidrogen neîmpiedicând asupra descărcării ionilor metalici. Este cazul depunerii electrolitice a cuprului și aurului din băi acide, când se obțin depuneri de calitate.

În cazul metalelor cu potențiale de electrod electropozitive, dar apropiate de hidrogen în seria potențialelor normale, situația se poate schimba. La concentrații ionice echivalente și fără supratensiune, se va descărca la catod metalul înaintea ionilor de hidrogen. În aceste cazuri electroliza decurge cu depunerea ionilor metalici. Odată însă cu mărirea densității de curent în vederea obținerii unor depuneri compacte și microcristaline, se poate ajunge la un grad de sărăcire a peliculei catodice în ioni metalici, care să determine deplasarea potențialului de descărcare la valori ce se apropie de potențialul de descărcare a ionilor de hidrogen. Din acest moment, depunerea ionilor metalici va fi însoțită de descărcarea unor ioni de hidrogen. Această codescărcare duce la absorbție de hidrogen în depunerea metalică, făcând casantă depunerea. De asemenea, prezența bulelor gazoase provenite din descărcarea ionilor de hidrogen, pe suprafața catodului, favorizează formarea depunerilor spongioase. Din aceste considerente, chiar în cazul acestor metale, valoarea pH-ului trebuie corelată cu densitatea optimă de curent, cu agitarea și temperatura electrolitului.

În practică apare și necesitatea depunerii electrolitice a metalelor cu potențialele electronegative. În aceste cazuri trebuie acționat asupra anumitor factori care să deplaseze potențialul de descărcare a ionilor de hidrogen spre valori cât mai negative. Un prim factor care deplasează potențialul de descărcare a hidrogenului este supratensiunea lui pe metalul respectiv (v. tabelul 2). Dar, valoarea supratensiunii în condiții de temperatură și densitate de curent constante, este și ea o constantă specifică metalului respectiv, deci a metalului ce se depune la catod.

Un alt mod de a deplasa potențialul de descărcare a ionilor de hidrogen constă în reducerea concentrației lor în soluția de electrolit. Conform relației lui Nernst, la concentrația ionilor de hidrogen egală cu unitatea (1 ion-g/l), neținând seama de supratensiune, potențialul de descărcare va fi chiar potențialul normal, adică zero. Scăzând concentrația ionilor de hidrogen de la 10^0 la 10^{-5} ion-g/l, ceea ce

corespunde unei creșteri a pH-ului soluției de la $pH=0$ la $pH=5$, valoarea potențialului de descărcare devine:

$$\epsilon = \epsilon^0 + \frac{0,059}{z} \lg C = 0 + 0,059 \cdot (-5) = -0,24 \text{ V}$$

Scăzând concentrația ionilor de hidrogen la 10^{-10} ($pH=10$), valoarea potențialului de descărcare devine $-0,59 \text{ V}$.

Se observă că într-adevăr, prin scăderea concentrației ionilor de hidrogen, potențialul de descărcare al acestora devine mult mai negativ. Dar, metalele cu potențial de descărcare electronegativ au în general tendința de a precipita sub formă de săruri bazice sau hidroxizi, din soluții cu concentrații scăzute în ioni de hidrogen, ceea ce duce la alterarea compoziției băii de electroliză și a depozitului metalic. Din acest motiv, trebuie să se admită în soluție existența unei anumite concentrații în ioni de hidrogen, care să asigure stabilitatea băii. În acest caz, conform relației lui Tafel potențialul de descărcare a ionilor de hidrogen se va deplasa măbind supratensiunea prin creșterea densității de curent. Măbind densitatea de curent, are loc de fapt o scădere a concentrației ionilor de hidrogen în pelicula catodică, ceea ce duce la deplasarea potențialului de descărcare.

Și în acest caz apare pericolul unei creșteri a pH-ului, dar nu în întreaga soluție (baia se menține stabilă), ci numai în pelicula catodică. În prezență de ioni metalici, în aceste condiții de pH crescut, în pelicula catodică pot să se formeze compuși bazici sau hidroxizi, care, fiind în imediata vecinătate a electrodului, se înglobează în depozit, alterându-i calitățile. Acest neajuns se remediază introducând în compoziția băii compuși cu rol de tampon, care să mențină valoarea pH-ului în limite strânse.

Nu trebuie uitat că temperatura contribuie la scăderea supratensiunii hidrogenului. Deci, urmărind deplasarea limitei densității de curent spre valori mai mari, în vederea formării depozitelor compacte, prin creșterea temperaturii sîntem limitați de posibilitatea descărcării ionilor de hidrogen.

II.2.6. Influența agenților de adaos

Se consideră agenți de adaos, compuși chimici care, existenți în baia de electroliză chiar în cantități foarte mici, produc efecte pronunțate asupra depozitului metalic. Numărul lor este practic nelimitat, iar acțiunea lor poate fi favorabilă sau defavorabilă, în funcție de natura agentului și a metalului ce se depune. Din acest motiv,

cunoașterea acțiunii lor este necesară, fie pentru a-i utiliza, fie pentru a-i evita.

Este dificil de făcut o clasificare a lor și nici nu există o clasificare satisfăcătoare. În continuare se vor grupa acei agenți care pot să afecteze formarea depozitelor galvanoplastice. (În galvanoplastie nu se utilizează agenți de luciu).

— **Cationi metalici care pot să se codepună la catod împreună cu ionul metalului al cărui depozit se urmărește.** Codepunerea este posibilă, după cum se știe, cind potențialele de descărcare ale mai multor ioni, în condițiile de electroliză, au valori egale sau apropiate. Aceste situații pot să apară în mod practic, în cele mai multe cazuri în mod nedorit, datorită impurităților din anodi sau din substanțele folosite la compoziția băii de electroliză. Despre efectul lor și concentrațiile critice, se va trata în detaliu în capitolele următoare, pentru fiecare baie de electroliză în parte. Aici se vor da numai câteva exemple. Astfel, datorită supratensiunii mari de depunere a nichelului, prezența ionilor de zinc în baia de electroliză face posibilă codepunerea acestora. Depozitul de nichel obținut în acest caz este casant. Același efect îl poate avea cadmiul, dacă baia de nichelare conține ioni ai acestui metal. Din acest considerent controlul și puritatea băii de electroliză prezintă importanță deosebită.

Nu orice ioni străini care se codepun au efecte negative. De exemplu, în baia de nichelare care conține și ioni de cobalt, prin codepunerea acestora cu ionii de nichel se formează depozite compacte, cu structură fină, uniforme, fără tensiuni interne și cu rezistență la uzură mărită.

— **Agenți care pot provoca apariția coloizilor metalici în soluție.** În prezența unor substanțe reducătoare, unii ioni metalici din soluția de electrolit pot să precipite sub formă de pelicule ultrafine de dimensiuni coloidale (10^{-7} — 10^{-5} cm).

Datorită dimensiunilor lor reduse, aceste particule se mențin în suspensie fină, prin difuziune și migrare (efect electroforetic), și pot ajunge pe suprafața catodului, unde constituie germeni de cristalizare. Datorită neaderenței lor, depozitul ce se formează este spongios, lipsit de rezistență, necorespunzător.

Substanțele care pot provoca apariția acestor coloizi metalici nedoriti pot fi de natură organică, în general provenind din materialul filtrant utilizat la filtrarea băii (trebuie distruse prin acțiunea apei oxigenate), sau pot fi pulberi metalice din atmosferă. De exemplu, cantități infime de pulbere de zinc, ajunse în baia de electroliză, pot provoca precipitarea de particule coloidale de cupru, arsen, stibiu etc. cind în baie există ionii acestor elemente. Deci este necesar să

se păstreze și să se manipuleze băile de electroliză cu atenție pentru evitarea impurificării.

— **Adaosuri care se absorb la catod.** O seamă de substanțe organice, adăugate în baia de electroliză în cantități mici (0,05 g/l), contribuie direct la formarea unor depozite metalice compacte, cu structură deosebit de fină.

Spre deosebire, însă, de băile galvanice pentru acoperiri de protecție a suprafeței, în cazul băilor pentru depuneri galvanoplastice nu este indicat să se folosească adaosuri de substanțe organice; dimpotrivă, ele pot fi considerate ca impurități dăunătoare. Singurul adaos indicat este agentul tensioactiv. Fără a intra în detaliu asupra modului cum acționează, se subliniază faptul că, introdus în cantități mici în baia de electroliză, acest agent contribuie la formarea depozitelor cu textură cristalină omogenă și fină.

Dintre substanțele superficiale active, cel mai mult utilizat în galvanoplastie este lauril-sulfonatul de sodiu. Cantitatea necesară și conținutul acestui agent al băii nu este indicat să se stabilească pe cale chimică, ci pur și simplu prin determinarea tensiunii superficiale, a băii. În cazul băilor care vor fi prezentate, se va indica pentru fiecare caz valoarea tensiunii superficiale optime.

— **Adaosuri care se înglobează în depozitul metalic.** S-a văzut că anumite ocluziuni în depozitul metalic sînt total nedorite, ele compromițînd calitatea depunerii (precipitate de hidroxid, săruri bazice, cantități mari de substanțe coloidale).

Sînt și cazuri cînd anumite ocluziuni în depozitul obținut galvanoplastic îi conferă acestuia anumite proprietăți mecanice dorite, fără a-i diminua cu nimic calitățile structurale. Astfel, înglobarea pulberii de bor sau de diamant în depuneri de fier, nichel, cobalt conferă depunerilor rezistență mare la uzură. Dimpotrivă, înglobarea de fibre grafitate în depozitul de nichel, de exemplu, îi micșorează duritatea. Posibilitățile folosirii unor astfel de adaosuri sînt multiple. Se cere, însă în primul rînd, ca aceste adaosuri să aibă stabilitate chimică față de componenții băii și să se stabilească experimental condițiile de lucru.

Numărul agenților de adaos este atît de mare, încît se poate considera teoretic ca nelimitat. În numeroase cazuri, apar agenți de adaos în compoziția unei băi de electroliză, pentru motivul practic de a putea fi brevetată baia respectivă.

După cum s-a văzut, utilizarea lor poate avea efecte favorabile (depozite compacte, omogene, cu structură fină, necesare, rezistente etc.) dar și defavorabile (depuneri spongioase sau pulverulente etc.). Din acest motiv, din punct de vedere practic este necesar să se stabilească dacă este recomandabilă utilizarea acestor adaosuri și în ce

măsură. Este fapt cunoscut că aceste adaosuri au efecte favorabile numai cînd sînt în cantități mici. La prepararea băii de electroliză se introduce cantitatea necesară din fiecare component, inclusiv agentul de adaos, conform rețetei. Dar, în timpul lucrului, au loc pierderi prin înglobare în depozitul catodic, prin antrenare la scoaterea pieselor din baia de electroliză etc. De aceea, din cînd în cînd trebuie corectată cantitatea de adaos din baie, prin introducerea de noi cantități. Dar ce cantități trebuiesc introduse și cînd? Un control analitic este destul de pretențios, dată fiind cantitatea deosebit de mică a agentului de adaos. Introducerea la întîmplare a unor noi cantități de agent de adaos prezintă riscul distrugerii băii prin depășirea cantității admisibile. Depășirea limitei admise este înlesnită tocmai de faptul că sînt necesare cantități infime.

Se pare că în majoritatea cazurilor utilizarea agenților de adaos dă rezultatele dorite, însă numai în cazul posedării unui personal cu multă rutină. Altfel, complicațiile pe care le implică pot duce mai degrabă la efecte nedorite, decît utile.

II.2.7. Inversarea periodică a sensului curentului

În ultima vreme se aplică industrial procedee de depunere electrolitică a unor metale cu inversarea periodică a sensului curentului. Se obține astfel o intensificare a procesului prin folosirea unor densități de curent ridicate. De exemplu, în cazul depunerii cuprului din soluții acide, inversarea periodică a sensului curentului permite obținerea unor depozite cu grosime mare, uniforme (fără proeminențe) și lipsite de tensiuni interne.

În cazul depunerii unor metale folosind anozii insolubili, ca de exemplu depunerea platinei, depozitele sînt poroase (de calitate inferioară). Lucrîndu-se cu inversarea sensului curentului în așa fel încît electrodul pe care se formează depozitul să funcționeze alternativ 5 s catod și 2 s anod, la o densitate de curent de 5 A/dm^2 , într-o oră se depune un strat compact de $5 \text{ }\mu\text{m}$.

În cazul aplicării industriale, inversarea sensului curentului se realizează automat.

O variantă a inversării sensului curentului este suprapunerea curentului alternativ peste curentul continuu, obținîndu-se așa-numitul curent ondulat. Pentru a se obține inversarea sensului curentului, trebuie ca tensiunea de vîrf a curentului alternativ să fie superioară tensiunii de alimentare cu curent continuu.

În ce privește mecanismul de acțiune a curentului ondulat asupra proceselor la electrod, există diverse păreri. Este clar că în cazul ano-

zilor solubili, prin inversarea sensului curentului se produce depolarizarea lor, ceea ce permite să se lucreze cu densități de curent mai ridicate.

Efectul curentului ondulat depinde foarte mult de natura electrodului. De exemplu, în curent ondulat supratensiunea hidrogenului pe aur, argint, cadmiu, staniu, mercur etc. scade puternic, pe cupru rămâne practic neschimbată, iar pe nichel, platină, molibden crește. Întrucât descărcarea hidrogenului pe catod în cazul depunerii electrolitice a metalelor are în general efect negativ, curentul ondulat nu va fi indicat în cazul metalelor în care coboară supratensiunea hidrogenului. Din contră, în cazul metalelor care ridică supratensiunea, hidrogenului, cum este nichelul, aplicarea curentului ondulat reduce cantitatea de hidrogen descărcată la catod. De asemenea, va favoriza dizolvarea anodică.

II.3. Distribuția metalului pe suprafața catodică

În practica depunerii electrolitice a metalelor are importanță deosebită modul de repartizare a metalului depus pe suprafața catodului. Chiar în cazul egalității și paralelismului între suprafața anodului și catodului se observă o neuniformizare a grosimii stratului depus (fig. 15).

În cazul unui catod profilat (cu geometrie mai complicată), neuniformitatea depunerii metalului apare și mai pronunțată.

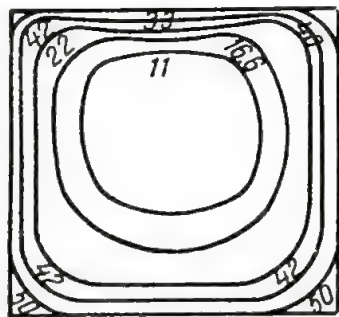


Fig. 15. Distribuția curentului la cromare pe un catod drept, (Densitatea medie de curent 22 A/dm^2).

II.3.1. Puterea de pătrundere

Să considerăm un catod profilat și un anod cu suprafața plană, introduși într-o baie electrolitică. Diferitele puncte ale suprafeței catodului sunt inegal depărtate de anod și se comportă, în primă aproximație, ca și cum ar fi catozi separați, aflându-se la distanțe diferite de anod. Dacă se consideră volumul soluției constituit din coloane orizontale paralele, cu secțiunea constantă și se aplică legea lui Ohm pentru diferitele porțiuni, prin simpla aplicare a legilor lui Faraday se poate calcula cantitatea de metal depusă pe fiecare por-

ține catodică. Pentru contretizare să considerăm pe catod punctele M_a apropiat de anod și M_d , depărtat de anod. Conform legii lui Ohm, căderile de tensiune pe coloanele de electrolit corespunzătoare punctelor M_a și M_d vor fi:

$$E_a = I_a \cdot R_a \text{ și } E_d = I_d \cdot R_d$$

Se definește distribuție primară (teoretică) a metalului pe catod, distribuția calculată cu ajutorul legilor lui Faraday, ținând cont de legea lui Ohm:

$$K_1 = \frac{R_d}{R_a},$$

unde: R_d și R_a reprezintă rezistențele electrice între anod și punctele M_d și M_a (fig. 16).

Acest mod de apreciere a repartiției metalului nu ține seamă de procesele de electrod care au loc în diferitele puncte ale catodului. La trecerea curentului continuu, datorită depunerii de ioni metalici pe catod, se produc fenomene de polarizație. Astfel, în punctul apropiat M_a datorită vitezei mai mari de depunere a ionilor, se produce o polarizație de concentrație mai mare decât în punctul depărtat M_d .

În consecință, curentul în punctul M_a va fi $i_a < I_a$, iar în punctul M_d , $i_d > I_d$, deci cantitatea de metal depusă în M_a va fi mai mică decât cea teoretică și în M_d mai mare decât cea teoretică.

Se definește distribuția secundară a metalului, raportul intensităților de curent reale:

$$K_2 = \frac{i_a}{i_d}.$$

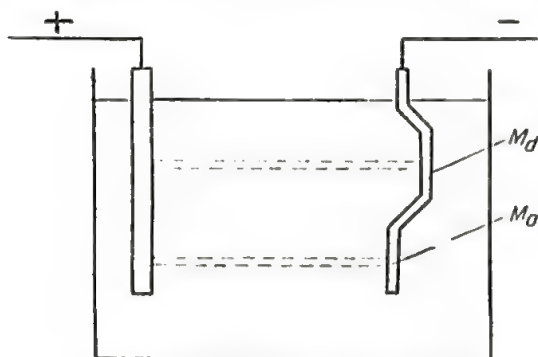


Fig. 16. Anod plan și catod profilat.

Proprietatea soluției (a băii de electroliză) de a provoca abateri față de legea lui Ohm, care să permită depuneri cit mai uniforme, chiar pe un electrod profilat, se numește *putere de pătrundere a băii* și se exprimă prin:

$$P_p = \frac{K_1 - K_2}{K_1} 100\%$$

unde: P_p este puterea de pătrundere a băii;

K_1 — distribuția primară a metalului;

K_2 — distribuția secundară a metalului.

Se observă că puterea de pătrundere poate avea valori pozitive, cînd $K_1 > K_2$, sau valori negative, cînd $K_1 < K_2$. Cînd are valori pozitive, puterea de pătrundere lucrează în sensul uniformizării depunerilor catodice; cînd are valori negative acționează în sens contrar; depunerile sînt de calitate inferioară și cu atît mai neuniforme, cu cît puterea de pătrundere este mai negativă.

Factorii care influențează puterea de pătrundere. Conform legii lui Ohm, se poate scrie:

$$R_a = \frac{E_a}{i_a}$$

$$R_d = \frac{E_d}{i_d}$$

de unde

$$\frac{R_d}{R_a} = \frac{E_d}{E_a} \cdot \frac{i_a}{i_d}$$

dar s-a definit $K_1 = \frac{R_d}{R_a}$ și $K_2 = \frac{i_a}{i_d}$

Prin urmare se poate scrie:

$$K_1 = \frac{E_d}{E_a} K_2$$

respectiv

$$K_2 = \frac{E_a}{E_d} K_1$$

Introducînd valoarea lui K_2 în expresia puterii de pătrundere, se obține:

$$P_p = \frac{K_1 - K_2 \frac{E_a}{E_d}}{K_1} 100 = \left(1 - \frac{E_a}{E_d}\right) 100$$

Dacă E este diferența de potențial aplicată între anod și catod, relația va fi:

$$E = E_a + \epsilon_a = E_d + \epsilon_d$$

unde ϵ_a și ϵ_d reprezintă potențialul de descărcare a ionilor metalici în punctele M_a și M_d . Considerind $E_a = E_d + \epsilon_d - \epsilon_a$ și introducînd în expresia puterii de pătrundere, se obține:

$$P_p = \left(1 - \frac{E_d + \epsilon_d - \epsilon_a}{E_d}\right) 100 = \frac{\epsilon_a - \epsilon_d}{E_d} \cdot 100$$

Dar, fiind vorba de depunerea ionilor metalici, potențialul de descărcare este egal cu suma potențialului de electrod la echilibru și valoarea polarizației:

$$\epsilon_d = \epsilon_e + pol_d$$

$$\epsilon_a = \epsilon_e + pol_a$$

unde pol_a și pol_d reprezintă polarizația în punctele M_a și M_d . Introducînd în expresia puterii de pătrundere, se obține:

$$P_p = \frac{pol_a - pol_d}{E_d} 100$$

Din această expresie se vede clar că puterea de pătrundere crește cu creșterea diferenței de polarizație între diferitele puncte ale catodului, ceea ce în fapt, duce la o egalizare a vitezelor de depunere. Fenomenul se produce, nu prin facilitarea depunerii ionilor în punctele îndepărtate ale catodului, ci prin frinarea depunerii în punctele apropiate, unde densitatea de curent este mare.

Din cele de mai sus rezultă că toți factorii care contribuie la creșterea polarizației de concentrație, contribuie direct la mărirea puterii de pătrundere a băii. Acești factori au fost discutați, de aceea doar se vor aminti: concentrația scăzută a ionilor metalului în soluție, folosirea sărurilor complexe sau de adaosuri care micșorează gradul de disociere, a agenților de adaos care se adsorb la catod, nefolosirea factorilor care facilitează reîmprospătarea peliculei catodice cu ioni metalici și densități mari de curent, toți aceștia măresc puterea de pătrundere.

În ultima expresie a puterii de pătrundere, E_d reprezintă căderea de tensiune între anod și punctul M_d , ceea ce se poate considera ca o cădere de tensiune între electrozi. Valoarea căderii de tensiune va fi cu atât mai mare, cu cît rezistența electrică a soluției va fi mai mare, respectiv cu cît conductibilitatea va fi mai mică. Deci prin creșterea conductibilității băii de electroliză scade căderea de tensiune și implicit crește puterea de pătrundere. Mărirea conductibilității se poate face, de exemplu, prin mărirea concentrației ionilor metalici sau prin adăugarea unei sări a unui metal alcalin (care nu se va descărca la catod). În primul caz, mărirea conductibilității este

insoțită de o scădere pronunțată a polarizației de concentrație și rezultatul global poate fi, nu o creștere a puterii de pătrundere, ci poate fi chiar o scădere a acesteia. Adăugînd, însă, sarea unui metal alcalin sau alt electrolit care nu participă la procesele de electrod, se mărește conductibilitatea soluției, fără a fi afectată polarizația de concentrație. În acest caz, puterea de pătrundere va crește.

În considerațiile de mai sus s-a considerat că randamentul de curent este egal cu unitatea, atît în punctul apropiat, cît și în punctul depărtat al catodului. Dacă se presupune că η_a este randamentul de curent în punctul apropiat și η_d , în punctul îndepărtat, distribuția reală (secundară) a curentului va fi dată de relația:

$$K_2' = \frac{i_a}{i_d} \cdot \frac{\eta_a}{\eta_d}$$

Ca urmare,
$$K_1 = K_2' \cdot \frac{E_d}{E_a} \cdot \frac{\eta_d}{\eta_a}$$

Urmînd deducțiile anterioare, se obține pentru puterea de pătrundere expresia:

$$P_p = \left[1 - \frac{\eta_a}{\eta_d} \left(1 - \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_d}{E_d} \right) \right] \cdot 100$$

Se observă că dacă $\eta_a = \eta_d$ expresia devine identică cu cea anterioară. Din această relație rezultă că puterea de pătrundere este cu atît mai mare, cu cît randamentul de curent în punctul apropiat este mai mic față de cel din punctul depărtat, adică $\eta_a \ll \eta_d$.

În mod practic, aceasta se realizează dacă prin mărirea densității de curent randamentul de curent scade. Este cazul depunerilor unor metale (cupru), la care prin mărirea densității de curent se deplasează potențialulu de descărcare, ajungînd în situația că încep să se descarce și ioni de hidrogen. În mod cert această situație se creiază mai repede și în mai mare măsură în punctele apropiate, și ca urmare randamentul de curent în aceste puncte scade.

Sînt cazuri, însă, cînd randamentul de curent crește cu creșterea densității de curent, de exemplu, la depunerea electrolitică a cromului. În aceste cazuri, în general puterea de pătrundere a băilor este foarte mică.

11.3.2. Corectarea depunerilor

Din cele expuse se desprinde faptul că acționînd asupra factorilor care contribuie la creșterea puterii de pătrundere a băilor de electroliză, distribuția metalului pe diferite puncte ale catodului va

fi mai uniformă. Dar oricât s-ar acționa asupra puterii de pătrundere, grosimea stratului metalic pe diferite părți ale unui catod cu profil complex va fi foarte diferită. În plus, în multe cazuri nu se poate acționa asupra creșterii puterii de pătrundere decât în mică măsură sau deloc. Ținând cont de faptul că în galvanoplastie este foarte important să se realizeze depuneri metalice relativ groase, pe catodi care prezintă proeminențe, adâncituri, unghiuri etc. va fi necesar să se țină cont și de alți factori.

O măsură aplicabilă cu caracter general, constă în utilizarea unor anodi cu profil-imagini a catodului. Ar fi o metodă ideală, dar, din punct de vedere practic, este inutilizabilă din cauza dificultăților legate de confecționarea unor asemenea anodi (inclusiv aspectele economice).

Pornind de la această idee, se poate aplica metoda utilizării mai multor anodi, dispuși față de catod în așa fel, încât să se realizeze distanțe anod-catod cât mai egale. Acest procedeu poate fi aplicat practic.

Altă cale posibilă de corectare a depunerilor constă în utilizarea unor agenți de adaos, în special superficial-activi, sau, depunerea suplimentară de metal pe cale chimică în adâncituri etc., procese specifice metalului de depus și care vor fi tratate în capitolele speciale.

III. Băi folosite în galvanoplastie

III.1. Băi de nichel

Dacă în urmă cu 30 de ani, nichelul era foarte rar folosit în galvanoplastie, precumpănitor fiind cuprul, astăzi nu se poate concepe electroformarea fără băi de nichelare.

Studiul amănunțit al băilor Watts, introducerea în tehnică a băilor cu sulfamat și perfecționarea lucrului cu acestea, au făcut ca azi să se poată realiza depuneri de nichel în straturi groase, fără tensiuni interne, cu duritate și proprietăți fizice controlabile și cu viteză de depunere de până la 1 mm/h.

În special în galvanoplastie se urmărește obținerea unor depuneri cât mai dure, cu tensiuni interne minime, cu mare rezistență la rupere și cu grosimi cât mai uniforme (fig. 17). Obținerea simultană, controlată, a calităților menționate este problema de bază și în multe cazuri concrete, rezolvarea ei este dificilă.

Intr-adevăr, devansind expunerea, se poate afirma că pentru a obține depuneri dure ar trebui să se accepte inserții bazice la catod, dar acestea conduc la depuneri fragile. Mărind densitatea de curent, crește, în general, puterea de pătrundere, dar există pericolul creșterii exagerate a pH -ului în pelicula catodică. Tensiunile interne descresc cu creșterea temperaturii, dar scade puterea de pătrundere. În principiu problema este rezolvată, fiecare tip de baie având stabiliți parametrii optimi de lucru, dar atunci când este vorba de o anume lucrare și se cer anume proprietăți mecanice, se impune stabilirea parametrilor de lucru în așa fel încât acțiunea lor conjugată să conducă la realizarea calităților dorite. În acest caz cunoștințele, rutina și bunul simț al lucrătorului în galvanoplastie își spun cuvântul.

Primele băi de nichelare folosite industrial după anul 1870, foloseau electroliți pe bază de sulfat dublu de nichel și amoniu. Sesi-zîndu-se rolul acidității în pelicula catodică, după 1915, în băile de sulfat dublu a început să se introducă acizi slabi cu rol de tampon. Odată cu aceasta s-a putut înlocui sulfatul dublu de nichel și amo-

niu cu sulfat de nichel. În sfârșit, urmărindu-se obținerea unei corodări cât mai bune a anodului, clorura de nichel a devenit unul din constituenții de bază a băilor de nichelare.

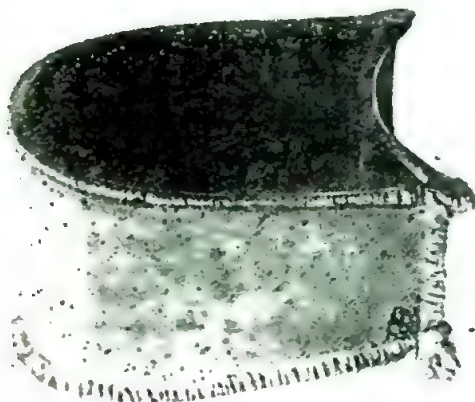


Fig. 17. Coajă galvanoplastică de nichel formată pe un model de toc de pantof.

III.1.1. Constituenții băilor de nichelare

Orice electrolit trebuie să asigure în primul rînd o concentrație corespunzătoare în ioni de Ni^{2+} , aceasta realizîndu-se prin folosirea unei sări de nichel: sulfat de nichel, clorură de nichel, fluoborat de nichel, sulfamat de nichel etc. Se poate considera, în general, că un conținut de sare de nichel de peste 200 g/l în soluția de electrolit, dă rezultate corespunzătoare. Cu cît conținutul în sare de nichel este mai mare, se poate lucra în bune condiții cu densități mai mari de curent. Se cunoaște rolul deosebit pe care densitatea de curent îl are asupra calității depunerilor (v. influența densității de curent, p. 37), precum și faptul că, cu creșterea densității de curent crește viteza

de depunere, de aceea este indicat să se lucreze cu concentrații cât mai mari în sare de nichel. Întrădevăr, concentrația maximă este limitată doar de solubilitatea sării de nichel utilizată.

În timpul electrolizei, ionii de nichel din soluție se descarcă pe catod așa cum se vede din reacția:



În măsura în care pe catod se depune nichel, la anod nichelul metalic trebuie să treacă în soluție sub formă de ioni:



În condiții ideale, cele două procese trebuie să decurgă cu viteze și cu randamente egale, concentrația ionilor de Ni^{2+} din baie menținându-se riguros constantă.

Practic, atât la descărcarea ionilor de Ni^{2+} pe catod, cât și la dizolvarea anodică apar fenomene de polarizare.

În continuare cele două procese se vor examina separat. Potențialul normal de descărcare a ionilor de nichel este $-0,23$ V. Dar, chiar la densități mici de curent, polarizarea catodică crește ajungând la $0,5$ V sau chiar mai mult. Datorită acestui fapt, se accentuează descărcarea simultană de ioni de hidrogen pe catod, cu atât mai mult cu cât densitatea de curent este mai mare. Consecința acestui fapt este o sărăcire pronunțată a peliculei catodice în ioni hidrogen, respectiv o creștere corespunzătoare a pH -ului. Dar, la $\text{pH} > 6,3$, ionii de nichel încep să precipite sub formă de hidroxid; apar astfel, în însăși pelicula catodică (în zona de formare a depunerii) particule solide care vor influența structura depunerii ce se formează.

În privința efectului pe care hidroxidul de nichel precipitat în pelicula catodică îl poate avea asupra proprietăților și calității depunerii, sînt de luat în considerație mai multe aspecte. În primul rînd, cantități foarte mici și uniform repartizate de precipitat bazic, înglobate în depozit, contribuie la frînarea creșterii cristalelor, determinînd depunerilor, o structură fină, conferindu-le o duritate sporită. Practic este imposibil de știut și mai ales de stăpînit acest fenomen. Aceste particule solide constituie centre de cristalizare. Pe ele se formează cristale, dar lipsite de aderență. Cu cât asemenea particule de precipitat vor fi în cantitate mai mare, există pericolul ca depozitul obținut să fie spongios, lipsit de orice calități convenabile.

Punînd în balanță ambele aspecte, este preferabil să se lucreze în asemenea condiții încît să se evite creșterea pH -ului pe pelicula catodică la valori la care ar putea apare precipitate bazice.

Practic aceasta se realizează prin acțiunea celui de-al doilea component de bază al băilor de nichelare, anume *acidul boric*, acid slab,

care pune în libertate ioni de hidrogen pe măsură ce aceștia dispar din soluție, nepermițând creșterea pH-ului peste o anumită valoare.

Pentru ilustrarea creșterii pH-ului în pelicula catodică în funcție de densitatea de curent, în absența și în prezența acidului boric, în tabelul 4 sînt prezentate exemple comparative.

Tabelul 4

Schimbarea pH-ului în pelicula catodică la diferite densități de curent și temperatura de 20°C

Electrolitul	Densitate catodică de curent, A/dm ²	Valoarea pH-ului	
		În volumul soluției	În pelicula catodică
I Na ₂ SO ₄ 0,3 m	0,0	7	—
	0,5	7	11
	2,0	7	11
II H ₂ SO ₄ 0,05 m	0,0	2	—
	2,0	2	3,2
	6,0	2	5,5
	10,0	2	6,8
III H ₂ SO ₄ + NiSO ₄ 1,0 m	0,0	2	—
	1,0	2	5,4
	2,0	2	6,0
	4,0	2	6,4
IV NiSO ₄ 0,87 m + NaCl 0,08 m + Na ₂ SO ₄ 0,28 m + H ₃ BO ₃ 0,32 m	0,0	3	—
	2,0	3	4,2
	4,0	3	4,7

Datele din tabel, obținute de V. L. Heifeț, A. L. Rotiniana și T. M. Obcinikov, prezintă sugestiv, atît creșterea pH-ului în pelicula catodică, care este cu atît mai mare cu cît densitatea catodică de curent este mai mare, cît și acțiunea de frinare — de tamponare — a acidului boric. În acest sens sînt tipice exemplele III și IV din tabel. În exemplul III este prezent un acid puternic — acidul sulfuric — și totuși, la aceleași valori ale densității de curent, creșterea pH-ului în pelicula catodică este mai mare decît în exemplul IV în care lipsește acidul tare, dar este prezent acidul boric. Din aceste date se desprinde clar rolul de tampon al acidului boric.

De altfel, se pare că rolul pH-ului în pelicula catodică explică faptul că în primele băi de nichelare s-a folosit sulfatul dublu de

nichel și amoniu și nu sulfatul de nichel simplu. Sarea dublă are efect de tamponare, în timp ce lucrînd cu sulfat de nichel simplu, fără nici un adaos, se obțin ușor depuneri arse.

În continuare vor fi comentate procesele care au loc la anod. Materialul anodic este nichelul. În timpul electrolizei el trece în soluție sub formă de ioni Ni^{2+} . Această dizolvare anodică în cazul nichelului se produce greu, din cauza polarizării anodice. Cînd electrolitul este sulfatul de nichel singur, la densități de curent ușor crescute polarizarea anodică, și așa mult prea mare, are un salt brusc, însoțit de degajare de oxigen și pasivarea anodului. În această situație, practic anodul nu se mai dizolvă — nu dă ioni Ni^{2+} în soluție — ca urmare, continuînd electroliza, conținutul ionilor de nichel în soluție scade și crește în aceeași măsură aciditatea soluției (analog electrolizei cu anozii insolubili), cu toate consecințele ce decurg din aceasta.

Pentru evitarea acestui neajus, în baia de electroliză se introduce cel de-al treilea component de bază, și anume, un compus care, în soluție pune în libertate ioni de clor (Cl^-). În prezența acestor ioni nu mai are loc pasivarea anodului, polarizarea anodică fiind relevată în fig. 18.

Pentru punerea în libertate a ionilor de clor în soluție se poate folosi clorură de nichel sau o clorură a unui cation ce nu se descarcă la catod: KCl , NaCl , CsCl , NH_4Cl etc. În galvanoplastie se preferă să se folosească clorura de nichel care posedă atît ioni de clor și de nichel.

În consecință se poate spune că orice baie de nichelare de interes pentru galvanoplastie conține trei componente de bază; o sare de nichel cu rol de vehicularea ionilor de nichel, un acid slab care să blocheze pH-ul în pelicula catodică și o clorură care să faciliteze dizolvarea anodică. În ceea ce privește agentul de tamponare și cel de depasivare a anodului, în galvanoplastie se utilizează numai acidul boric și clorura de nichel în concentrații de 30—50 g/l. Sarea de nichel poate fi, așa cum s-a arătat, sulfatul de nichel, clorura de nichel, fluoboratul de nichel și sulfamatul de nichel. Cu excepția sulfamatului, concentrația optimă de sare de nichel în electrolit se poate considera ca fiind aproximativ 280 g/l.

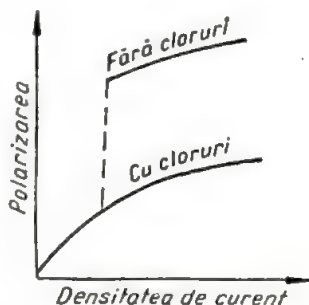


Fig. 18. Alura curbelor de polarizare anodică a nichelului, cu și fără cloruri.

Trebuie ținut seama și de faptul că, spre deosebire de băile de nichelare obișnuite, în galvanoplastia nichelului, aceștia rămân singurii componenți ai băii, neintroducându-se agenți de adaos și împiedicând categoric intrarea sau acumularea impurităților de orice fel. Singurul agent de adaos permis este agentul tensioactiv, care este aproape în exclusivitate lauril-sulfonatul de sodiu, în cantități care să țină tensiunea superficială a băii la aproximativ 30 dyn/cm.

III.1.2. Efectul impurităților. Purificarea băilor

Un începător, cîntărind cu multă grijă substanțele introduse în baie, dizolvîndu-le în apă distilată și apoi filtrînd electrolitul obținut printr-o hîrtie de filtru obișnuită o să fie surprins constatînd că după una-două ore de funcționare, depunerea prezintă crăpături și se desprinde de model, dacă nu cumva exfolierea se produce chiar de la începerea lucrului. Nu trebuie să ne surprindă. Sărurile introduse în baie conțin ca impurități o serie de metale parazite și substanțe organice. Aceste impurități, chiar în cantități foarte mici sînt dăunătoare băilor și, spre deosebire de depunerile subțiri, unde tensiunile interne nu se prea manifestă, fiecare greșeală în pregătirea băii își va arăta efectele pe măsură ce depunerea crește în grosime. Nu rare sînt cazurile cînd, lucrînd cu o baie nu destul de îngrijit pregătită, se constată la sfîrșitul a 24—48—72 de ore de lucru, un rebut. Tot așa cum neînțelegerea rolului sterilizării instrumentelor în medicină a făcut din chirurgie, multă vreme, o intervenție periculoasă, subestimarea efectului impurităților face din galvanoplastie o metodă de lucru ineficientă.

Impuritățile se introduc în baie prin folosirea unor săruri impure, prin dizolvarea în electrolit a unor porțiuni metalice ale modelelor ecranate din punct de vedere electric, pot proveni din anozii sau se datoresc unor impurificări accidentale.

Impuritățile frecvente din aceste băi pot fi: cuprul, zincul, fierul, cromul, plumbul, precum și diverse impurități organice. Pentru nichelarea în strat subțire, limitele admise ale acestor impurități sînt date în tabelul 4; pentru electroformare însă, concentrații de numai 50% din aceste valori compromit depunerea, impunînd înlăturarea continuă, pe timpul formării cuibului galvanoplastic, a impurităților metalice.

În continuare se explică proveniența acestor impurități.

Cuprul ca impuritate poate proveni din anozii sau din sărurile cu care s-a pregătit baia etc. Prezența lui în cantități de peste 0,015g/l,

scade puterea de pătrundere a băii, ceea ce contribuie la neuniformitatea grosimii depunerii, scade ductilitatea depunerii de nichel și favorizează formațiile dendritice. La un conținut de 0,1 g Cu/l depunerea este inutilizabilă.

Tabelul 1

Limita impurităților în băile de nichelare

Elementul	Strat subțire, g/l	Galvanoplastie, g/l
Fier	0,15—0,20	0,05
Cupru	0,02—0,04	0,01
Zinc	0,03—0,06	0,02
Plumb	0,002	<0,001
Crom	0,01—0,02	0,005

Zincul poate proveni din substanțele folosite sau accidental. În general, în prezența ionilor de zinc, depunerile de nichel obținute sînt mai dure și mai casante. Limita de concentrație admisă, deși mai mare decît în cazul cuprului, nu trebuie să depășească 0,1—0,15 g/l.

Cromul poate ajunge în baie accidental, sub formă de acid cromatic, dat fiind faptul că în atelier poate exista și baie de cromare. În cantități reduse ar putea proveni și din modelele metalice confecționate din oțel nichel-crom, mai ales dacă nu se respectă regula ca modelele să fie legate la sursa de curent înainte de introducerea în baie, iar deconectarea lor să se facă după scoaterea din baia de electroliză. În prezența ionilor de crom se formează depuneri casante, puterea de pătrundere a băii scade, ceea ce mărește neuniformitatea depunerii.

Fierul provine din anozii, substanțe (sărurile de nichel conțin totdeauna urme de impurități de fier) sau accidental.

Cînd în soluția de electrolit sînt prezenți ioni de fier, alături de cei de nichel, viteza relativă de depunere a ionilor de fier este mai mare. În primele straturi metalice depuse, va fi fier mai mult. Se formează astfel un depozit eterogen care conferă depunerii tensiuni interne mari.

Fierul poate provoca și alte complicații, datorită trecerii din ioni feroși (Fe^{2+}) în ioni ferici, care la $\text{pH} > 4$ încep să formeze precipitate de hidroxid feric, ori, după cum am văzut, în pelicula catodică se ajunge la $\text{pH} \approx 5$. Cromul eventual prezent în electrolit sub formă

de ioni Cr^{3+} precipită în aceste condiții. Prezența unor asemenea precipitate în zona de depunere catodică duce ușor la depozite spongioase.

Substanțele organice pot proveni din materialul din care sînt confecționați sacii care îmbracă anozii sau din materialul din care este confecționat filtrul, atunci cînd materialul conține apret. De asemenea, ca și în celelalte cazuri, apariția impurităților organice în baie poate fi accidentală. În cazul depunerilor galvanoplastice prezența lor este foarte dăunătoare.

Pentru a se putea lucra cu rezultate bune este necesară purificarea continuă sau periodică a electrolitului.

Purificarea băilor se poate face pe trei căi: prin electroliză selectivă, așa-numita electroliza pe catozi pierduți, prin oxidarea impurităților și prin neutralizare.

Electroliza pe catozi pierduți se poate practica în cazul nichelului, datorită polarizării catodice deosebit de mari a acestuia. Potențialul normal al nichelului este de $-0,23$ V, dar chiar la densități mici de curent, polarizarea catodică ajunge la $0,5$ V și chiar mai mult. În felul acesta la o tensiune de $0,8-1,5$ V aplicată unei băi de electroliză, în timp ce densitatea de curent datorită reducerii nichelului este foarte mică sau chiar nu se descarcă la catod, alte metale și în primul rînd cuprul, se depun chiar dacă concentrația lor în electrolit este foarte mică.

Depunerea selectivă a cuprului se realizează la o densitate de curent de circa $0,1$ A/dm² în timp ce pentru îndepărtarea fierului și zincului trebuie să se asigure $0,4-0,5$ A/dm². În cazul băilor cu sulfamat se recomandă lucrul cu catozi pierduți la $0,5-1$ A/dm².

Îndepărtarea impurităților metalice prin electroliză selectivă se face, de obicei, într-o baie separată legată de baia de electroliză propriu-zisă printr-o conductă de preaplin și printr-un filtru mecanic. Electrolitul este pompat în vasul pentru electroliză selectivă, iar de aici, prin conducta de preaplin revine în baia principală.

Este bine ca baia în care se realizează electroliza selectivă să aibă o capacitate de peste 150% din capacitatea băii de electroformare, iar curentul în baia de electroliză selectivă să reprezinte cel puțin 30% din curentul folosit pentru electroformare. Aceasta pentru a compensa impurificarea datorată dizolvării metalelor parazite conținute în anozii.

Barele anodice și catodice se pot dispune la distanță de circa 10 cm, intercalat, anozii fiind confecționați din plăci de nichel de o puritate deosebită, iar catozii din tablă de nichel sau tablă de fier

nichelată. Catozii se vor plisa. În adîncituri unde densitatea de curent este mai mică se va depune cuprul, iar pe muchii fierul, zincul și alte metale.

Înainte de folosirea electrolitului proaspăt preparat, în cazul unor exigențe deosebite, se procedează la o electroliză selectivă în două etape. Se dizolvă sarea de bază în apă distilată sau deionizată, la 60—80°C, se adaugă clorură de nichel, se filtrează prin cărbune activ, acesta fiind fixat pe pinza de filtrare în strat de 2—3 mm și se supune electrolitul obținut unui tratament de electroliză pe catodi pierduți cu circa 0,1 A/dm², atît la anod cît și la catod, atîta timp, încît prin soluție să treacă 20 Ah/l. În faza a doua se suprimă o parte din catodi și se face electroliza cu 0,4 A/dm² la anod și 4 A/dm² la catod, pînă cînd prin electrolit trec circa 40 Ah/l baie.

După un astfel de tratament, chiar dacă inițial concentrația de cupru era de 0,03 g/l, scade sub 0,004 g/l. Asemenea tratament sever se aplică destul de rar. În mod normal o electroliză pe catodi pierduți, cu densitate catodică de curent de 0,1—0,5 A/dm², timp de circa 48 ore, este suficientă.

Eliminarea unor metale parazite din baie se poate face și prin precipitare. Se ridică pH-ul electrolitului pînă cînd se formează hidroxizi insolubili ai metalelor parazite. Tratamentul este eficient deosebi în cazul fierului; pentru a oxida sărurile de fier în baie se adaugă apă oxigenată și apoi carbonat de nichel pînă ce pH-ul devine circa 7, iar hidroxidul de fier format se elimină din baie prin filtrare.

Tratamentul cu apă oxigenată, în afară de faptul că permite înlăturarea din baie a fierului și în bună parte și a altor metale parazite (cupru, zinc) oxidează substanțele organice; substanțele organice coloidale sînt adsorbite de hidroxidul feric, putînd fi îndepărtate prin filtrare, împreună cu acesta. Substanțele organice introduse în baie odată cu constituenții electrolitului, din sacii anodici sau din lubrifianții pompei provoacă mari neajunsuri calității depunerii. Depunerile în prezență de substanțe organice, deosebi cele care au masă moleculară mare sînt casante, cu tensiuni interne mari și nu corespund pentru electroformare.

Eliminarea impurităților organice se face prin oxidarea lor și prin adsorbție pe cărbune activ. Se folosește în mod curent ca oxidant apa oxigenată și permanganatul de potasiu. În cazul permanganatului de potasiu se procedează în felul următor: baia este încălzită la 50—60°C, se coboară pH-ul pînă la 3 cu acid sulfuric la băile cu săruri simple, se adaugă aproximativ 0,5 g/l baie, permanganat,

se agită puternic, se aduce electrolitul la culoarea normală adăugându-se apă oxigenată, care va descompune permanganatul neconsumat, apoi se filtrează electrolitul (pînza de filtrare în prealabil se va impregna cu un strat de cărbune activ de 2—3 mm). Depunerea stratului de cărbune activ pe pînza de filtrare se face circulînd prin pompă o cantitate mică de electrolit sau apă distilată în care s-a introdus cantitatea de cărbune necesară formării stratului, pînă la limpezirea completă a soluției. Se corectează pH-ul electrolitului la valoarea dorită, cu carbonat de nichel. Corectarea pH-ului cu amoniac nu este recomandabilă, deoarece se elimină destul de încet din baie și compromite primele depuneri prin efectul lui la catod.

Dacă se folosește apa oxigenată ca oxidant, se aduce baia la $pH \approx 7$, se adaugă din aceasta 8—12 cm³/l, (20% apă oxigenată), se încălzește, se filtrează, după care se corectează pH-ul la valoarea necesară electrolizei.

III.1.3. Băi pe bază de săruri simple

Băile pe bază de săruri simple de nichel pot fi împărțite în funcție de conținutul de sulfat și clorură în trei categorii: băi numai cu clorură, băi cu concentrație mare de clorură și băi cu conținut mare de sulfat, așa-numitele băi Watts.

Băile pe bază de clorură sînt rar folosite în galvanoplastie și ceva mai des în rafinarea electrolitică a nichelului. Calitățile depunerilor de nichel din băi de clorură cît și valorile parametrilor de lucru sînt remarcabile: conductibilitatea băilor de clorură este excepțională; puterea de pătrundere mai bună ca la băile Watts; tendința de formare a porilor este mică; se pot folosi densități de curent pînă la 25 A/dm²; cristalele sînt foarte fine; duritatea este în jur de 240 HW. Tensiunile interne sînt ceva mai mari ca la băile Watts. Dintre băile cu clorură sînt mult utilizate băile cu compoziția:

— Clorură de nichel	230—300 g/l
— Acid boric	30 g/l
— Lauril sulfat de sodiu	0,1—0,3 g/l ($\tau \leq 30$ dyn/cm)
— pH-ul	2—2,5
— temperatura	50—70°C

Lauril sulfatul de sodiu se introduce numai în acele băi la care se indică acest lucru și nu în cantități mari, deoarece în cantități mari are influență negativă asupra formării depozitului metalic. În cazul unei agitări puternice, la forme simple ale catodului densita-

tea de curent poate ajunge la 20 A/dm². Raportul suprafețelor anod-catod nu trebuie să fie neapărat supraunitar, coordonarea anodică fiind foarte bună. Viteza de depunere este de 1—4 μm/min.

Faptul că aceste băi sînt totuși mai puțin utilizate decît băile Watts se datorează în primul rînd costului mai ridicat și dificultății în procurarea clorurii de nichel. Băile intermediare din punct de vedere al conținutului de clorură conțin:

— Sulfat de nichel	200—240 g/l
— Clorură de nichel	90—170 g/l
— Acid boric	30—40 g/l
— Temperatura	45—60°C
— pH-ul	1,5—4,5
— Densitatea de curent	2,5—10 A/dm ²

Caracteristicile depunerilor din astfel de băi au valori intermediare, între cele ale băilor cu clorură și băile Watts. Datorită densității de curent scăzută la care se obțin rezultate bune, folosirea acestui tip de băi în galvanoplastie este nejustificată.

Dintre băile cu săruri simple de nichel, cea care se folosește larg în galvanoplastie este baia Watts.

Compoziția băii este următoarea:

— Sulfat de nichel	280—300 g/l
— Clorură de nichel	45—50 g/l
— Acid boric	30—40 g/l
— Lauril sulfat de sodiu	0,1—0,3 g/l (τ 30 dyn/cm)
— Temperatura	45—55°C
— pH-ul	4,5—5,5
— Densitatea de curent	3—15 A/dm ²

În afară de faptul că această baie dă rezultate bune în galvanoplastie, ea a fost studiată amănunțit facilitîndu-se astfel stabilirea optimului parametrilor de lucru și controlul caracteristicilor depunerilor. Din fig. 19—24 se vede că, din punct de vedere al tensiunilor interne, se recomandă lucrul la densități mari de curent. Creșterea temperaturii mărește ductibilitatea depunerilor (fig. 25). În ceea ce privește puterea de pătrundere este preferabil lucrul la 46°C, dar nu mai puțin. Sub 45°C scade puternic puterea de pătrundere și cresc peste măsură tensiunile interne. Baia Watts, lucrînd la un pH relativ ridicat, este foarte sensibilă la impurități și nu se poate concepe lucrul cu această baie pentru electroformare, fără o continuă

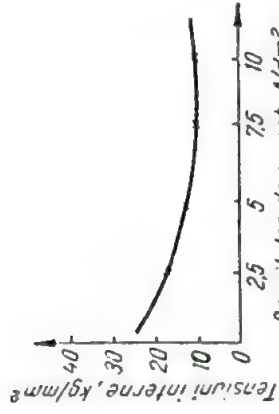


Fig. 19. Variația tensiunilor interne ale unei depuneri de nichel în funcție de densitatea de curent.

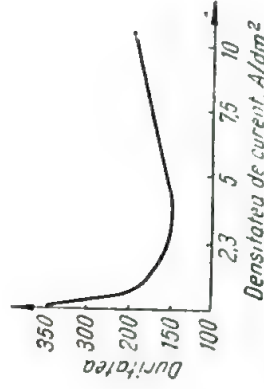


Fig. 20. Influența densității de curent asupra durității unei depuneri de nichel.

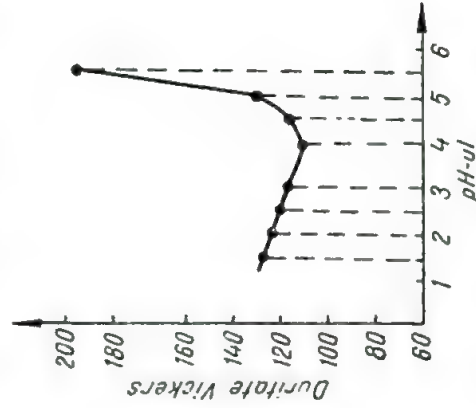


Fig. 21. Influența pH-ului electrolitului asupra durității unei depuneri de nichel.

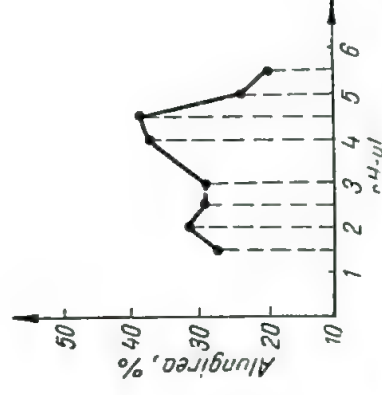


Fig. 22. Influența pH-ului electrolitului asupra ductibilității unei depuneri de nichel.

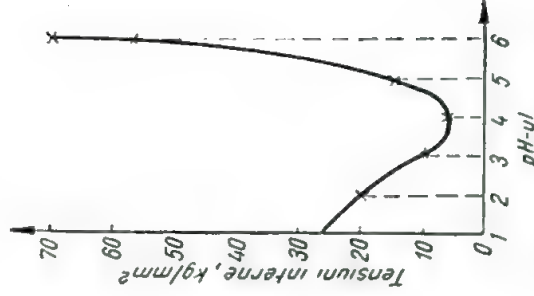


Fig. 23. Variația tensiunilor interne ale unei depuneri de nichel, în funcție de pH-ul electrolitului.

purificare prin electroliză selectivă pe catodi pierduți și o tratare periodică cu substanțe oxidante în vederea eliminării impurităților organice (fig. 19—25).

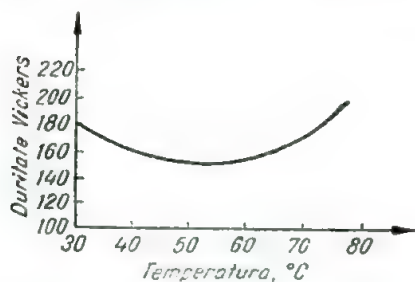


Fig. 24. Variația durității unei depuneri de nichel în funcție de temperatura electrodului (pH=4, densitate de curent 4,5 A/dm²).

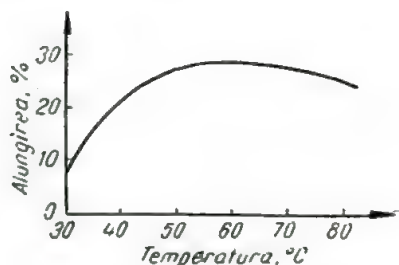


Fig. 25. Influența temperaturii electrolitului asupra ductibilității unei depuneri de nichel.

III.1.4. Băi de bază de săruri „complexe“

În prezent se folosesc două tipuri de băi cu săruri „complexe“: băi cu fluoborat de nichel și băi cu sulfamat de nichel.

Băile cu fluoborat nu pot rivaliza cu cele de sulfamat în primul rând datorită unei viteze relativ mai mici de depunere. Aceste băi dau depuneri cu tensiuni interne foarte mici, corodarea anodică este bună, pH-ul variază foarte lent. Compoziția băii cu fluoborat este următoarea:

— Fluoborat de nichel	280—300 g/l
— Acid boric	30 g/l
— Temperatura recomandată	38—75°C
— Densitatea de curent	5—10 A/dm ²
— pH-ul	2—3,5
— Raportul anod/catod	1 : 1

În aceste condiții randamentul catodic de curent este de 95—100%, iar viteza de depunere de 1—2 μm/min.

În sfârșit, baia care prezintă cel mai mare interes pentru galvanoplastie datorită vitezei foarte mari de depunere, la un nivel foarte scăzut al tensiunilor interne, este baia cu sulfamat de nichel. Utilizată industrial cu diverse concentrații de sulfamat, de la 450 la 650 g/l, de circa 20 ani, asigură, în cazul unor catodi nereliefați, viteze de depuneri de pînă la 1 mm/h.

Se disting trei variante ale băilor cu sulfamat:

Baie numai cu sulfamat:

- sulfamat de nichel 450 g/l
- acid boric 30 g/l

Baie cu sulfamat și clorură:

- sulfamat de nichel 270—330 g/l
- clorură de nichel 15 g/l
- acid boric 30—45 g/l

Baia ultra rapidă (numită Procedeul „Ni speed“):

- sulfamat de nichel 550—650 g/l (optim 600 g/l)
- clorură de nichel 5—15 g/l (optim 10 g/l)
- acid boric 30—40 g/l (optim 40 g/l)

Baia numai cu sulfamat permite lucrul la densități de curent între 15 și 30 A/dm², cea de sulfamat și clorură între 2 și 14 A/dm² și în sfârșit în procedeul „Ni speed“ se lucrează între 5 și 90 A/dm².

În afară de valorile deosebit de mari ale densității de curent admise, care asigură o viteză de depunere de pînă la 1 mm/h, baia „Ni speed“ are marele avantaj de a da depuneri cu tensiuni interne minime. Astfel, o baie bună, la 5 A/dm², dă depozite cu tensiuni de maximum 6 kg/mm² la 60°C, iar la 75 A/dm² și 70°C, tensiunile nu depășesc 8,5 kg/mm².

Duritatea depunerilor de nichel din băile de sulfamat concentrate prezintă un maximum la densități mici de curent. Pe măsură ce densitatea de curent crește, descrește duritatea, însă nu sub 200 HW.

III.1.5. Prepararea băilor de nichelare

Băile de săruri simple se prepară prin dizolvarea cantităților corespunzătoare (cîntărite) de sare, în apă distilată, direct în cuva de electroliză sau într-o cuvă auxiliară (fig. 26).

Se introduce o cantitate de apă distilată, în așa fel încît să umple circa 2/3 din volumul cuvei, după care se introduc în ordine sulfatul de nichel (NiSO₄·7H₂O) și clorura de nichel (NiCl₂·6H₂O).

Se agită și se încălzește ușor (50—60°) pentru dizolvare. Acidul boric necesar este preferabil să fie dizolvat separat în apă caldă, după care se introduce în cuvă. În final, volumul necesar se completează

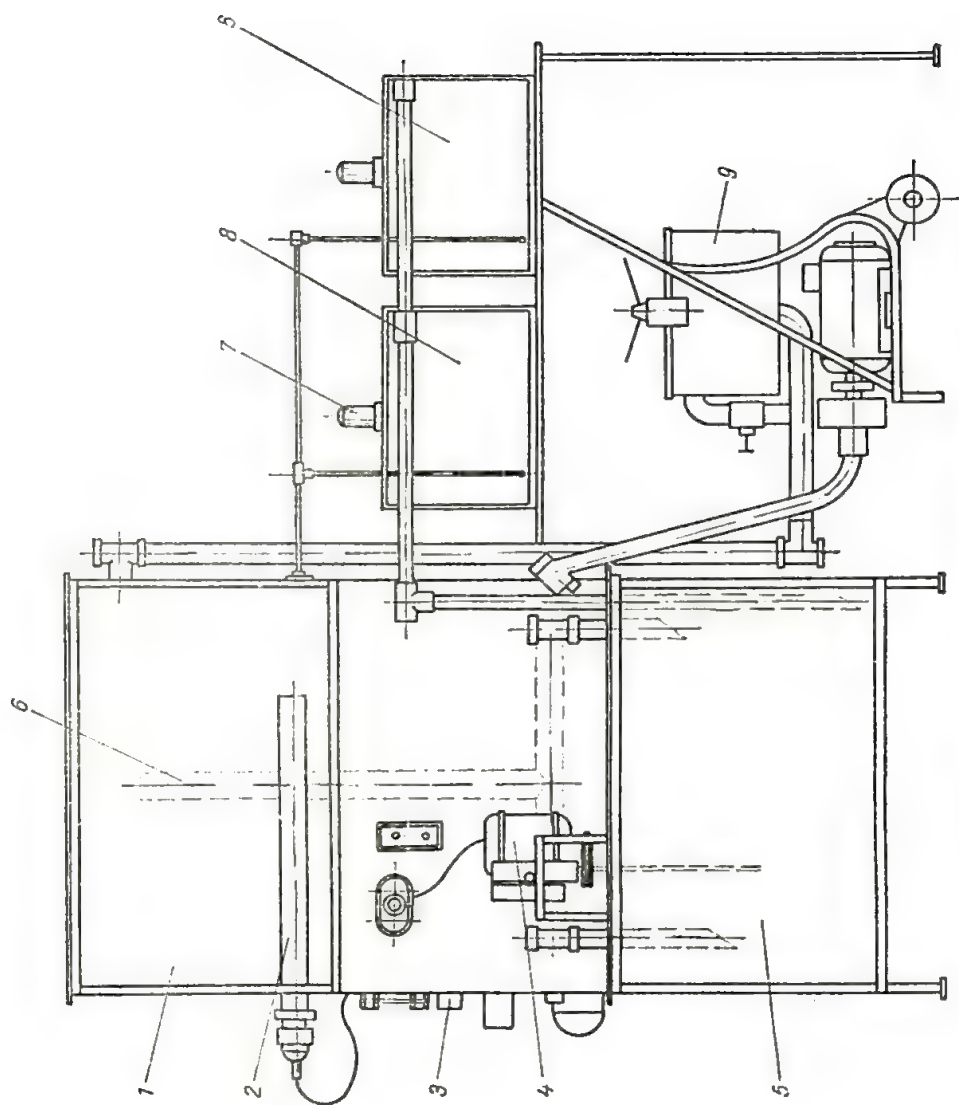


Fig. 26. Schema instalației de galvanoplastie a nichelului:

1 — decuprător; 2 — panou de încălzire; 3 — panou electric; 4 — agitator; 5 — cuvă principală de electroliză; 6 — conductă de presă; 7 — motor pentru agitare; 8 — cuve de electroliză; 9 — filtru.

cu apă distilată. În continuare, soluția de electrolit este trecută prin filtru și trimisă la „decuprator“, cuva în care se face electroliză cu catodi pierduți. Operația de electroliză selectivă este bine să se facă în prima fază cu o densitate catodică de curent medie de 0,2 A/dm², până ce prin baie au trecut circa 5—10 Ah/l; se mărește apoi densitatea de curent la circa 0,4 A/dm² și se continuă electroliza până trec încă 10—15 Ah/l. Abia acum baia poate fi utilizată pentru depuneri galvanoplastice.

Băile de fluoborat se prepară în funcție de substanțele accesibile. De obicei se poate dispune de acid fluorhidric, acid boric și carbonat de nichel. În acest caz, întâi se prepară acidul fluorboric, prin dizolvarea cantității corespunzătoare de acid boric în acid fluorhidric, sub agitare continuă și răcind cu gheață. Reacția care are loc este următoarea:



În continuare, după terminarea reacției se adaugă în porțiuni mici și sub agitare continuă, cantitatea necesară de carbonat de nichel. Reacția care are loc este următoarea:



Corectarea pH-ului se face cu acid fluorhidric și acid boric.

Baia de sulfamat de nichel se prepară la fel ca o baie Watts (descrișă mai înainte), în cazul în care se dispune de sulfamat de nichel. Dacă nu se dispune de sulfamat, ci numai de acid sulfamic, se prepară întâi sulfamatul de nichel, în modul următor: se dizolvă acidul sulfamic în apă distilată în cantitate de 50—70% din cantitatea necesară în final. În soluția de acid sulfamic se introduce, în porțiuni, sub agitare continuă, cantitatea de carbonat de nichel necesară, având grijă ca temperatura să nu depășească circa 50°C, pentru a împiedica hidroliza. Are loc reacția:



În cazul încălzirii prea puternice a soluției de acid sulfamic se poate produce hidroliza acestuia, exprimată prin reacția:



ceea ce nu este de dorit.

Corectarea pH-ului băii se face cu acid sulfamic și nu cu un alt acid, întrucât în prezența unui alt acid puternic, viteza de hidroliză a acidului sulfamic crește.

III.1.6. Puterea de pătrundere a băilor de nichelare

În cazul depunerii electrolitice a nichelului, datorită codescărcării ionilor de hidrogen simultan cu cei de nichel, randamentul de curent este subunitar. Prin urmare, relația care exprimă puterea de pătrundere va fi:

$$P_p = \left[1 - \frac{\eta_a}{\eta_d} \left(1 - \frac{\epsilon_a - \epsilon_d}{E_d} \right) \right] \cdot 100$$

Pentru a crește puterea de pătrundere P_p trebuie ca raportul η_a/η_d să crească. În cazul nichelului, crescînd densitatea de curent, pelicula catodică sărăcește în primul rînd în ioni de hidrogen; adică are loc o creștere a raportului $\text{Ni}^{2+}/\text{H}^+$ în pelicula catodică. Drept urmare, crește randamentul de curent. Dar întrucît creșterea densității de curent este mai pronunțată în punctele apropiate, crește η_a față de η_d .

Cu creșterea densității de curent crește și polarizarea catodică pentru nichel și bineînțeles că întîi crește în punctele apropiate, adică $\epsilon_a > \epsilon_d$. Aceasta poate duce la anularea parțială a efectului prezentat anterior. Din curbele de polarizare catodică știm, însă, că creșterea polarizării cu densitatea de curent tinde asimptotic spre o valoare constantă. Se poate ajunge, prin urmare, ca $\epsilon_a \simeq \epsilon_d$. În această situație puterea de pătrundere este influențată doar de diferența între η_a și η_d .

În concluzie rezultă că puterea de pătrundere, în cazul băilor de nichel, crește cu densitatea de curent.

Întrucît creșterea η_a față de η_d este direct influențată de raportul $\text{Ni}^{2+}/\text{H}^+$ în pelicula catodică, mai rezultă că puterea de pătrundere va fi mai mare în cazul băilor cu conținut mare de ioni de nichel (băi concentrate de sulfamați). Pe de altă parte, conținutul mai redus în ioni de hidrogen (pH nu prea mic) va favoriza de asemenea puterea de pătrundere.

III.1.7. Proprietățile mecanice ale depunerilor de nichel

Diferitele caracteristici ale depozitelor de nichel: fragilitatea, tensiunile interne, tenacitatea, ductilitatea, duritatea, sînt în strînsă dependență de condițiile de formare a lor și în ultimă instanță de structura cristalină. Cum s-a mai arătat, structura microcristalină, omogenă, conferă proprietăți superioare depozitului metalic.

Formarea structurii microcristaline este determinată de parametri de lucru — (v. „Factorii care influențează calitatea depunerilor me-

talice“), în mod direct de cei care reglează sau dimpotrivă, fac să varieze pH-ul în pelicula catodică. S-a stabilit că formarea în pelicula catodică a hidratului de nichel în formă coloidală condiționează direct formarea de depozite cu mare duritate, constituite din microcristale. Este vorba de un hidrat care poartă sarcină electrică pozitivă, prin urmare este atras de catod, pe care se descarcă ca atare, încorporându-se în depozit și frînând creșterea cristalelor.



În condiții de pH de o anumită valoare, acest hidrat coloidal este neutralizat de către anioni din soluție, cu formare de precipitat:



Acest hidroxid de nichel, precipitat, este neutru din punct de vedere electric; nu va ajunge, prin urmare, pe suprafața catodului datorită atracției electrostatice, ci numai datorită mișcării lichidului, respectiv a catodului.

În condiții de pH care asigură stabilitatea precipitatului de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ format, acesta se va constitui sub formă de cvasimembrană în imediata vecinătate a suprafeței catodului. Prin această membrană vor putea trece mai ușor ionii H^+ , ca fiind mai mici, decât ionii de nichel. Ca urmare, se vor descărca cu preponderență ionii de hidrogen, pH-ul în pelicula catodică se va ridica și mai mult și se va forma o nouă cantitate de precipitat de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ care va îngroșa membrana. Va fi deranjată degajarea hidrogenului descărcat pe catod, astfel încât se vor forma în timp bule mari, împiedicând depunerea de metal în locul în care ele se formează etc. Aceste aspecte și altele care pot să apară, vor provoca depuneri cu structură de la „pitting“, până la spongios.

Din cele de mai sus rezultă evident influența pH-ului băii asupra structurii și calităților depozitului metalic, precum și rolul acidului boric.

Rol la fel de important îl au temperatura de electroliză și densitatea catodică de curent.

Duritatea depozitului, la pH și temperatură constante, crește cu densitatea de curent. Aceasta este explicabil, pentru că viteza de germinație crește; depozitul va avea structură microcristalină, în plus, în pelicula catodică se vor crea condiții pentru formarea $(\text{NiOH})^+$ și descărcarea lui pe catod.

La densitate de curent constantă, în cazul băilor cu pH mic sau mijlociu, duritatea depozitului scade cu ridicarea temperaturii. În cazul depunerii nichelului din asemenea băi, crește randamentul catodic odată cu ridicarea temperaturii, ceea ce înseamnă că predomină

descărcarea ionilor metalului față de cei de hidrogen. În consecință, pH-ul peliculei catodice nu crește. În băi cu $pH > 4$, fenomenul este invers și duritatea crește cu ridicarea temperaturii.

Influența pH-ului asupra durității se manifestă prin creșterea destul de rapidă a acesteia la $pH > 5$.



Fig. 27. Depunere galvanoplastică de nichel pe model din plumb, pentru matriță de umeraș.

Cealaltă caracteristică deosebit de importantă în cazul depunerilor galvanoplastice — tensiunile interne — este influențată mai mult de componenții băii de nichelare și îndeosebi de impuritățile din baie. Pentru reducerea tensiunilor, așa cum s-a arătat, se impune purificarea continuă a electrolitului. În afară de aceasta ținem să subliniem că depunerile obținute din băi de sulfamat de nichel au tensiuni interne mult mai reduse. Bazat pe acest fapt, cât și datorită dificultății procurării (inclusiv al costului) sulfamatului și acidului sulfamic, s-au experimentat cu rezultate favorabile și se folosesc așa-numitele băi *Watts modificate* în care se introduce sulfamat.

Băile de tip Watts în care se introduce și sulfamat de nichel, în așa fel încît nichelul din baie să fie în proporție de 5—25%, sub formă de sulfamat dau depuneri cu tensiuni interne mult mai mici, iar duritatea depunerii nu este practic afectată (fig. 27).

III.1.8. Băi de nichel-cobalt

Nichelul, fierul și cobaltul au comportări chimice și electrochimice asemănătoare. Totuși, pe cît sînt de vaste studiile asupra comportării electrochimice a nichelului, pe atît sînt de restrinse cele asupra cobaltului. În general, se face analogie între comportarea lor electrochimică. Fierul ocupă un loc intermediar din acest punct de vedere. Aceste metale pot fi depuse electrolitic din soluții de săruri simple, în condiții de polarizare catodică pronunțată și implicit, cu codescărcare de ioni de hidrogen la catod.

Depozitele metalice obținute, deși au structură asemănătoare, în general microcristalină, au proprietăți diferite, nu numai chimice, dar și fizico-mecanice. Din studiile efectuate asupra depozitelor de cobalt rezultă că acestea au o duritate superioară celor de nichel și ca urmare au o mare tenacitate și o bună rezistență la uzură.

Aceste aspecte au făcut ca în ultimele decenii să fie luată în considerație obținerea unor aliaje nichel-cobalt, prin codepunere electrolitică. Datorită dimensiunilor lor ionice foarte apropiate și faptului că ambele formează aceeași rețea cristalină, se pot obține aliaje perfect omogene, ale căror proprietăți vor fi funcție de procentul celor două metale în compoziția aliajului obținut.

În cazul electroformării pentru matrițe, stanțe etc., aspectul ameliorării rezistenței la uzură are o deosebită importanță. Ori, prin codepunerea cobalt-nichel, duritatea depozitului crește de la circa 200—250 HV în cazul nichelului singur, la peste 500 HV în cazul aliajelor obținute prin codepunere Co-Ni.

Băile de electroliză pentru electrodepunerea aliajelor nichel-cobalt sînt în general pe bază de sulfați-clorură sau pe bază de sulfamați. Deși aceste băi nu diferă substanțial de băile pentru depunerea nichelului, unele aspecte trebuie reliefate și anume:

Potențialele normale de electrod ale celor două metale sînt

$$\epsilon_{\text{Ni}}^{+2} = -0,23 \text{ C și respectiv } \epsilon_{\text{Co}}^{+2} = -0,30 \text{ V.}$$

Potrivit valorii potențialului normal de electrod, pe catod ar trebui să se depună cu prioritate nichelul. Analizînd însă curbele de polarizare catodică se constată că în cazul cobaltului polarizarea este mai mică, încît în condiții de concentrații egale, ionii de cobalt sînt cei

care se descarcă cu prioritate pe catod. Cobaltul se comportă, prin urmare, ca metal mai nobil decât nichelul. Aceasta va face posibil să se lucreze cu soluții mai puțin concentrate în ioni de cobalt decât în ioni de nichel, ceea ce este avantajos, cobaltul și compușii săi fiind mai scumpi.

În privința factorilor care în general influențează calitatea depunerilor se vor urmări îndeosebi cei care determină creșterea sau descreșterea procentului de cobalt în depunerea metalică.

Densitatea de curent favorizează calitatea depunerii și face să crească conținutul în cobalt al depozitului îndeosebi în cazul băilor cu $pH > 3$. Acest fapt se datorește creșterii mai pronunțate a polarizării catodice a nichelului decât a cobaltului. Dar, după cum se știe, cu creșterea densității de curent, crește și pH -ul în pelicula catodică. La concentrații mari în ioni de cobalt, în soluție apare pericolul precipitării hidroxidului de cobalt, mult mai pregnant decât în cazul soluțiilor simple care conțin numai ioni de nichel. Întrucât asemenea precipitate pot compromite depunerea metalică, apariția lor trebuie evitată. O primă măsură constă în mărirea cantității de acid boric în baia de electroliză, cu atât mai mult cu cât este mai mare concentrația cobaltului, și folosind soluții cu pH ceva mai scăzut.

Agitarea soluției este necesară ca și în cazul depunerii nichelului, iar procentul de cobalt în depozitul metalic crește cu cât crește eficacitatea agitării.

Cu creșterea temperaturii, procentul de cobalt în depozit scade. În privința influenței concentrației ionilor metalici în soluție, procentul de cobalt în depozit crește rapid cu creșterea raportului $Co^{2+}/(Co^{2+} + Ni^{2+})$. De asemenea, chiar la un raport constant Co^{2+}/Ni^{2+} , concentrația cobaltului în depozit crește cu atât mai mult, cu cât crește concentrația ionilor metalici în soluție.

Din toate cele prezentate rezultă faptul că raportul Co/Ni în depozit este întotdeauna mai mare decât în soluție.

De acest aspect trebuie ținut seama la prepararea băilor de electroliză. În general, baia de electroliză va fi de tipul băilor Watts pentru depunerea nichelului, căreia i se adaugă sulfat de cobalt. La stabilirea cantității de sulfat de cobalt se va ține seama ca în soluție raportul Co^{2+}/Ni^{2+} să fie totdeauna mai mic decât raportul Co/Ni dorit a se obține în depozitul metalic.

În mod similar se procedează și în cazul băilor pe bază de sulfamați, inclusiv în cazul băilor rapide (cu concentrații mari de sulfamat).

Parametrii de electroliză sînt cei folosiți la băile de depunere a nichelului, cu mențiunea că, dacă se folosesc anodi de nichel trebuie să se controleze analitic la intervale mai mici, conținutul băii în ioni

de cobalt și să se facă corecția prin introducere de carbonat sau hidroxid de cobalt în cantitățile stabilite prin analiză.

Dacă se dispune de anodi din aliaj Ni-Co (de exemplu cu 18% Co), controlul și corecția băilor se face la intervale mai mari.

Menționăm, că, în lipsă de carbonat sau hidroxid de cobalt, corecția băilor se poate face și cu sulfat de cobalt (mai ușor de procurat), dar în acest caz crește aciditatea băii în timp și trebuie ținut seama de acest fapt și eventual de făcut corecția pH-ului.

III.2. Băi de depunere a fierului

Dacă nichelul, cobaltul și fierul au comportări similare din punct de vedere electrochimic, nu se poate spune același lucru despre caracteristicile fizico-mecanice și fizico-chimice ale depunerilor electrolitice ale acestor metale. În timp ce nichelul prezintă o mare rezistență anticorozivă sau cobaltul o mare rezistență la uzură, fierul are o foarte slabă rezistență superficială la acțiunea agenților chimici și atmosferici, este moale etc., aspecte care nu încurajează depunerea lui electrolitică.

Ținând cont, însă, de costul mult mai redus al fierului și al compuşilor săi, în comparație cu nichelul și mai ales cu cobaltul, cit și de faptul că fierul are proprietatea de a-și schimba mult caracteristicile fizico-mecanice în urma unor tratamente termice, problema depunerii lui electrolitice a fost luată în considerație încă cu mult timp în urmă, fără a căpăta, totuși, amploarea celei a nichelului.

S-a dezvoltat îndeosebi galvanoplastia fierului, legată de unele utilizări cu scop bine determinat, astfel, în industria poligrafică fierul se utilizează pentru mărirea rezistenței stereotipiilor de plumb, a clișeelelor și a plăcilor de tipar mărindu-le durata de utilizare. De asemenea, depunerea electrolitică a fierului se utilizează și pentru restabilirea dimensiunilor unor piese uzate, ca de exemplu, la bolțurile pistoanelor, la furcile fuzetelor și la alte piese pentru motoare cu ardere internă, mașini agricole, autovehicule etc. Piesele corectate, după depunerea electrolitică sînt supuse tratamentelor termice uzuale: cementare, călire, revenire etc.

În cazul lipirii plăcuțelor de aliaje dure pe scule, este deosebit de important ca aceste plăcuțe să fie întii acoperite cu fier prin depunere electrolitică. Stratul de fier protejează aliajul dur împotriva oxidării în timpul încălzirii, mărește aderența plăcuței la sculă și joacă și rol de amortizor care anulează tensiunile ce apar în aliajul dur la răcirea de după lipire.

III.2.1. Constituenții băilor

La fel ca nichelul și cobaltul, fierul se depune electrolitic din soluții de săruri simple. Se utilizează băi de clorură, de sulfat, de fluoborat și de sulfamat.

Băi de cloruri. Aceste băi prezintă avantajul mării solubilități a sării de fier, ceea ce face posibilă obținerea unor băi foarte concentrate în ioni feroși și implicit utilizarea în bune condiții a unor mari densități catodice de curent. De asemenea, conductibilitatea electrică a acestor băi este bună.

Ca inconvenient poate fi menționat faptul că depunerile de fier din soluții de cloruri au o pronunțată tendință de a forma tensiuni interne. Pentru atenuare, este necesar ca electroliza să se efectueze la temperaturi ridicate.

În continuare se dau câteva rețete pentru băi pe bază de clorură, precum și parametrii principali de lucru.

Baia pentru plăci de imprimare

— clorură feroasă ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	circa 300 g/l
— clorură de calciu (CaCl_2)	circa 335 g/l
— pH-ul	2
— temperatura de lucru	90°C
— densitatea catodică de curent	7 A/dm ²

Se practică agitarea catodului și aducerea pH-ului la 2 cu HCl.

Baia pentru electrotipii

— Clorură feroasă ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	240 g/l
— Clorură de potasiu (KCl)	180 g/l
— pH-ul	5—5,5
— temperatura de lucru	20—25°C
— densitatea catodică de curent	2—5 A/dm ² .

Cu această baie se obțin depuneri cu mare duritate. Din acest motiv se face electroliza la temperatura mediului ambiant. La această temperatură desigur că și densitatea de curent admisă este mai mică. Valoarea pH-ului este în concordanță cu aceleași aspecte.

Soluția de electrolit se prepară prin dizolvarea clorurilor în apă distilată încălzită în prealabil la circa 65°C, îndeosebi în cazul prezenței clorurii de calciu a cărei dizolvare are loc cu absorbție de căldură. După dizolvarea clorurilor, se aduce pH-ul la 0,8—1,0 prin

adăugarea de acid clorhidric, apoi se introduce șpan de fier degresat și spălat, care reduce ionii de fier trivalent, la ioni bivalenți:



Procesul de reducere durează 24—48 ore.

Soluția este apoi filtrată prin saci de pînă antiacidă, impregnați cu cărbune activ și adusă la volumul necesar, cu apă distilată.

Băi de sulfați. Sulfatul feros este mai puțin solubil decît clorura, din care cauză nu se pot obține soluții prea concentrate și ca atare densitățile de curent vor fi mai mici. Băile de sulfați prezintă, însă, unele avantaje față de băile cu clorură: se pot utiliza la temperatura mediului ambiant sau apropiată de aceasta, soluțiile sînt mai stabile, mai puțin sensibile la oxidare și sînt mai puțin corosive (nu conțin HCl liber în soluție apoasă, ci H_2SO_4). Tensiunile interne ale depunerilor obținute din băi de sulfați sînt mai reduse, din acest motiv se poate lucra la temperaturi mai scăzute.

De obicei, în baia de sulfat, alături de sulfatul de fier se introduce și sulfat de amoniu, care, în cazul depunerilor de fier influențează favorabil: scad tensiunile interne și crește duritatea.

Soluțiile de electrolit, constînd din amestec de sulfați și cloruri, se pot folosi cu rezultate bune, fără a se remarca în mod deosebit rolul clorurii, atunci cînd este în cantitate redusă.

Baia de sulfat feros:

I — sulfat feros ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	240 g/l
— pH-ul	2,8—3,5
— temperatura de lucru	30—65°C
— densitatea de curent	4 A/dm ² la 30°C
— tensiunea superficială	40 dyn/cm

(Este de dorit să fie agitat catodul)

II — sulfat dublu de fier și amoniu	240—360 g/l
— pH-ul	2,8—5
— temperatura de lucru	25—65°C
— densitatea de curent la 20°C	2 A/dm ²
la 65°C	10 A/dm ²

(Se recomandă agitarea catodului).

În loc de sulfat dublu de fier și amoniu, baia se poate prepara folosind 170—250 g/l sulfat feros + 80—120 g/l sulfat de amoniu.

Baia mixtă sulfat-clorură:

— sulfat feros ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	240—250 g/l
— clorură feroasă ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	25—30 g/l
— clorură de amoniu (NH_4Cl)	20—25 g/l
— pH-ul	3,5—5,5
— temperatura de lucru	20—70°C
— densitatea de curent la 20°C	2 A/dm ²
la 70°C	10 A/dm ²

(Este necesară agitarea).

Băi de fluoborat. Băile de fluoborati, ca și în cazul altor metale, au cunoscut o răspîndire mare între 1940 și 1950, deoarece se pot obține soluții foarte concentrate. Băile de fluoborat au stabilitate bună, conductibilitate electrică ridicată ceea ce permite lucrul cu densități ridicate de curent, chiar la temperaturi mai scăzute decît în cazul altor băi.

Baia de fluoborat cu viteză mare de depunere, pentru stereotipii

— fluoborat de fier	200—250 g/l
— clorură de sodiu	10 g/l
— pH-ul	3—3,4
— temperatura de lucru	57—63°C
— densitatea de curent	2—9 A/dm ²
— raportul anod : catod	1 : 1

Prepararea electrolitului: în cuva de electroliză se introduce 2/3 din cantitatea de apă necesară, apoi se adaugă cantitatea de clorură de sodiu. Cînd aceasta s-a dizolvat complet, se adaugă concentratul de fluoborat feros și se completează cu restul de apă. Se corectează pH-ul cu acid fluorhidric sau acid fluoboric și se supune soluția la filtrare repetată prin filtru-sac, pe care s-a depus un strat de cărbune activ. În plus, în cazul acestei băi se recomandă și o purificare prin electroliză selectivă pe catozi pierduți, cu o densitate catodică de curent de 0,3—0,5 A/dm². Catozii sînt din tablă de fier ondulată sau plisată.

Concentratul fluoboric, dificil de procurat, se poate prepara, sau se procedează la prepararea băii din acid fluorhidric, acid boric, carbonat de fier, clorură de sodiu și fier metalic, în modul următor: se prepară întîi acidul fluoboric prin amestecare sub agitare și răcire a soluțiilor apoase de acid fluorhidric și acid boric, în cantitățile ne-

cesare. Se introduce apoi carbonatul de fier bivalent, tot sub agitare cînd are loc reacția:



Cînd nu se mai degajă CO_2 , se introduce soluția apoasă care conține cantitatea de clorură de sodiu necesară. Se reglează apoi pH-ul cu acid fluoboric.

Baia de sulfamat

— sulfamat feros $\text{Fe}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$	250—350 g/l
— acid boric	20—30 g/l
— pH-ul	2—4
— temperatura de lucru	30—50°C
— densitatea de curent	3—10 A/dm ²

Aceste băi sînt relativ mai costisitoare, dar dau rezultate mai bune sub aspectul proprietăților fizico-mecanice ale depunerilor obținute.

Prepararea băii este identică cu a băilor de sulfamat de nichel.

III.2.2. Influența impurităților

În cazul tuturor băilor pentru depunerea electrolitică a fierului, impuritățile organice sînt poate cele mai dăunătoare. Ele fac să crească fragilitatea și tensiunile interne ale depunerilor. Chiar și agentul tensioactiv, care este indicat să se folosească pentru a ușura degajarea hidrogenului descărcat la catod, trebuie ales cu grijă și folosit în cantități reduse. Cel mai indicat pare a fi tot lauril-sulfatul de sodiu, în cantități care să asigure o tensiune superficială a băii sub 40 dyn/cm.

Dintre impuritățile metalice, zincul și staniul bivalent fac să crească mult tensiunile interne ale depozitului. Creșterea este liniară și bruscă, cu concentrația acestor elemente în baie.

Cromul și cuprul influențează mai puțin asupra tensiunilor interne, dar cu creșterea concentrației lor în soluție depozitul se închide la culoare și se pot forma chiar depuneri rugoase.

În prezența ionilor de mangan tensiunea internă scade cu creșterea cantității de mangan în baie, dar numai pînă la limita de 0,5 g/l, peste care, dacă crește în continuare cantitatea de mangan, tensiunea internă crește din nou, proporțional.

Poate fi considerată impuritate și prezența ionilor Fe^{3+} în baia de electroliză. Aceștia precipită ușor odată cu ridicarea pH-ului la catod, provocînd aceleași neajunsuri ca și în cazul nichelului.

Îndepărtarea impurităților metalice nu se mai poate face ca în cazul băilor de nichel, prin introducerea apei oxigenate sau peranganatului de potasiu în baie pentru oxidarea compușilor organici, deoarece ar oxida și fierul bivalent la fier trivalent, ceea ce nu este de dorit. Din acest motiv, practic îndepărtarea impurităților organice se face prin filtrarea continuă a soluției de electrolit pe strat de cărbune activ. Întrucât această purificare se bazează doar pe adsorbție, eficacitatea este mai mare în cazul soluțiilor neîncălzite. Din acest motiv, după prepararea băii este bine să se recircule soluția prin stratul filtrant un timp mai lung, după care să se supună la electroliză cu catodi pierduți, cu o densitate catodică de curent de 0,3—0,5 A/dm² și numai după aceea să fie încălzită baia. Din aceleași considerente trebuie avut grijă să nu se producă contaminări ale soluției pe parcurs.

În ce privește impuritățile metalice, acestea se depun pe catodi din tablă de fier (ondulată sau plisată), în timpul electrolizei selective cu catodi pierduți.

S-a arătat că ionii de fier trivalent pot fi considerați ca impuritate, deoarece cu creșterea densității de curent pH-ul peliculei catodice crește datorită descărcării ionilor de hidrogen (supratensiunea de descărcare a hidrogenului pe fier și nichel este mică, v. tabelul 2). În asemenea situație există pericolul precipitării hidroxidului feric în vecinătatea catodului, cu toate consecințele negative asupra formării depozitului metalic.

Evitarea acestor neajunsuri se asigură prin:

- împiedicarea pe cât posibil a oxidării ionilor feroși la ioni ferici;
- reducerea ionilor ferici la ioni feroși;
- tamponarea soluției de electrolit în scopul împiedicării creșterii exagerate a pH-ului în pelicula catodică.

Pentru frînarea oxidării fierului bivalent nu se folosește agitare prin insuflare (barbotare) de aer. Mai mult, trebuie avut grijă ca „aerarea” soluției de electrolit să fie redusă la minimum.

Oxidarea nu poate fi totuși împiedicată complet. În plus, ionii Fe²⁺ pot fi oxidați parțial chiar în spațiul anodic. Din acest motiv, periodic se procedează la reducerea lor prin introducerea în baie de șpan de fier. Pentru ca procesul să decurgă mai ușor se acidulează bine soluția de electrolit. De exemplu, în cazul băilor de sulfați se adaugă circa 8 ml acid sulfuric concentrat pentru 1 l soluție de electrolit. Șpanul de fier trebuie să fie bine degresat, spălat și să nu conțină impurități, îndeosebi zinc.

Ca agent de tamponare pentru frinarea creșterii pH-ului, cel mai indicat este să se folosească acid boric, circa 5—30 g/l. În prezența acidului boric scad și tensiunile interne în depozit. Rolul acidului boric și modul cum acționează sînt la fel ca în cazul băilor de nichel.

III.2.3. Influența parametrilor asupra electrolizei

Principalii parametri care influențează direct caracteristicile depozitului sînt densitatea de curent, temperatura de electroliză și pH-ul electrolitului. Este de reținut că influențele se manifestă în același sens în cazul tuturor băilor.

Creșterea densității de curent are ca urmare o creștere a vitezei de formare a germenilor de cristalizare. Ca atare, se formează depozite de structură microcristalină, cu duritate mare. Limita superioară a densității de curent la care se pot obține depuneri corespunzătoare crește cu creșterea temperaturii de electroliză.

La valoare constantă a densității de curent și a pH-ului, cu creșterea temperaturii de electroliză crește randamentul catodic de curent și scad mult tensiunile interne ale depozitului. Astfel, tensiunile interne ale unui depozit obținut la 65°C reprezintă o treime din valoarea tensiunilor în cazul electrolizei la 30°C.

La densitate de curent constantă și temperatură constantă, cu creșterea acidității (scăderea pH-ului) scade randamentul de curent. Astfel, la $\text{pH} \approx 1,2$, randamentul catodic de curent este în jur de numai 10%, la $\text{pH} \approx 2,0$ este de 50—65% și abia la $\text{pH} = 2,8$ randamentul este bun. În același timp, cu creșterea acidității cresc și tensiunile interne în depozit. Dar pH-ul soluției trebuie menținut totuși la valori la care să fie asigurată menținerea ionilor de fier trivalent în soluție.

În general, electrochimia fierului este mai puțin studiată și ceea ce este caracteristic se referă la faptul că în fiecare studiu s-a urmărit obținerea unor depozite cu anumite caracteristici, în vederea unei anumite utilizări. Sub acest aspect, putem spune că de exemplu depunerile de fier pe clișeele de imprimare au scopul de a mări durata de utilizare a acestora. Prin urmare, depunerile vor trebui să aibă duritate mare, granulație fină și să nu prezinte fenomenul de „pitting”. Pentru obținerea depozitelor corespunzătoare se va acționa în sensul creării posibilităților de a se lucra cu densități de curent cit mai mari. În același timp, nu se va lucra cu acidități prea mari și se va folosi agent de adaos tensioactiv.

Cînd se urmărește obținerea unui negativ, (depunere galvanoplastică propriu-zisă), fenomenul „pitting” are mai puțină importanță, în schimb are mare importanță lipsa tensiunilor interne. În acest caz se va acționa asupra temperaturii de electroliză sau asupra naturii

băii (constituenților). La depunerea fierului pentru corectarea dimensiunilor unor piese uzate, depozitul trebuie să fie în același timp și dur și maleabil.

Unele caracteristici și comportări comune ale fierului cu nichelul și cobaltul, cum sînt dimensiunile ionice foarte apropiate, cristalizarea în același sistem, comportarea asemănătoare la electroliza soluțiilor conținînd ionii acestor metale, a sugerat ideea obținerii unor aliaje ale fierului cu nichelul și cobaltul, prin depunere electrolitică. În acest mod se îmbină costul redus al fierului și compușilor săi, cu proprietățile fizico-mecanice și fizico-chimice superioare ale celorlalte două metale.

În cele ce urmează se prezintă sumar exemple de obținere a unor asemenea aliaje.

III.2.4. Aliaje fero-nichel

Se poate obține electrolitic aliaj fier-nichel, cu proprietăți excelente și la costuri mai mici decît ale depunerilor de nichel pur. Astfel, o depunere de Fe-Ni pe o elice a fost deosebit de greu de înlăturat cu acid clorhidric, ceea ce denotă codepunerea omogenă a celor două metale.

Conform unui brevet sovietic, se poate obține aliaj Ni-Fe dintr-o baie cu următoarea compoziție:

— fluoborat de nichel	180—230 g/l
— fluoborat de fier	10—30 g/l
— acid fluoboric	50—70 g/l
— acid boric	2—8 g/l
— zaharină	0,4—2 g/l

Se lucrează la 15—28°C. pH-ul băii este de 1,6—3,9, densitatea catodică de curent 0,5—5 A/dm².

III.2.5. Aliaje fero-cobalt

Aliajele nichel-cobalt obținute prin depunere electrolitică sînt recunoscute ca fiind de o mare valoare utilitară în electroformare și sînt studiate mai mult decît aliajele fier-cobalt. Totuși, cobaltul conferă și aliajelor cu fierul duritate și aspect, fără a influența sensibil tensiunile interne. Probabil că asemenea aliaje vor cunoaște dezvoltare, dat fiind faptul că apar în ultima vreme nu numai studii, dar și destul de multe patente privind codepunerea electrolitică a fierului cu cobaltul.

Băile, ca și în cazul aliajelor fier-nichel, sînt în general pe bază de fluoborați, cu pH acid (în jur de 3) și lucrînd cu densități de curent pînă la 10 A/dm².

III.3. Băi de cromare dură

De obicei cromarea este o operație simplă și se pot obține piese decorative cromate în numai cîteva secunde. Cînd, însă, este vorba de cromare dură și se cer depuneri de crom cu grosime de ordinul milimetrilor, operația devine o problemă și doar operatori cu multă experiență și cu pregătire profesională corespunzătoare reușesc să se descurce.

În cazul în care cromarea se aplică pe piese confecționate prin îmbinarea mai multor metale (nichel-zamac, cupru-zamac), cum este cazul de obicei în galvanoplastie, operația devine și mai dificilă, încît chiar o pregătire competentă și un mod de lucru atent, nu elimină complet posibilitatea unor nereușite.

Oricum, cromarea dură este necesară și în plus, implică obligatoriu straturi groase de crom. În această situație, tehnica de lucru trebuie în mod obligatoriu să fie stăpinită de către cei ce lucrează în galvanoplastie.

III.3.1. Componentii băii

Spre deosebire de alte procese electrolitice în care depunerea aceluiași metal poate fi obținută din băi cu compoziție diferită, în cazul cromului se utilizează în exclusivitate anhidrida cromică în calitate de debitor de ioni de crom. Baia de electroliză este, pe cît de simplă, din punct de vedere al compoziției, pe atît de complexă, din punct de vedere al proceselor.

O baie de cromare conține anhidridă cromică între 150 și 300 g/l dizolvată în apă deionizată și un catalizator fără de care depunerea cromului este imposibilă. În majoritatea cazurilor catalizatorul este ionul SO_4^{2-} , introdus în baie sub formă de acid sulfuric, în asemenea cantitate, încît raportul $\text{Cr}^{6+} : \text{SO}_4^{2-}$ să fie egal cu 50 : 1, sau exprimat sub forma acizilor cromic și sulfuric, raportul să fie egal cu 100 : 1. Cantitatea de catalizator (acid sulfuric) în baie depinde, prin urmare, de cantitatea de anhidridă cromică. Nu depășește însă 4 g/l.

Dacă în cazul majorității băilor de electroliză se pot obține depozite metalice la catod, chiar la densități mici de curent, fiind limitată de obicei valoarea maximă a densității de curent, în cazul cromului există și o densitate de curent minimă, sub care nu este posi-

bilă depunerea cromului metalic. Multe complicații, în cazul depunerii electrolitice a cromului, au fost legate de acest aspect, cu atât mai mult, cu cât curba de polarizare catodică este deosebit de greu de produs. Cert este însă, că sub densitatea de curent limită inferioară, la catod se va putea degaja hidrogen, dar nu se va depune

Tabelul 6

Valori ale densității de curent pentru obținerea depunerilor de crom, la diferite temperaturi

Temperatura °C	Densitățile de curent în A/dm ² corespunzătoare unor randamente de curent de:		
	10%	13%	20%
25	3	4	9
30	4	6	12
35	5	7,5	16
40	6	10	20
45	7,5	12,5	29
50	10	16	40
55	13	20	54
60	16	27	76

metal. Dar și la densități prea mari de curent apar neplăceri. Depunerea devine rugoasă, casantă, neaderentă. Intervalul între cele două limite ale densității de curent devine cu atât mai strins, cu cât se urmărește obținerea unor depozite mai groase, ceea ce este specific cromării dure.

Practica de peste 100 de ani în domeniul cromării, precum și numeroasele studii efectuate în această direcție, au condus la stabilirea unor criterii care, fiind respectate întocmai, conduc — fără echivoc — la depuneri de calitate.

Concentrația optimă de anhidridă cromică în baia de cromare este de 250 g/l. Acidul sulfuric se adaugă în baie pînă la obținerea unei cantități de 1,25 g/l.

Densitatea de curent se alege, în funcție de temperatura de lucru, în așa fel încît randamentul de curent să fie cuprins între 10 și 20% în cazul depunerilor subțiri și între 12 și 14% în cazul depunerilor groase, valoarea optimă fiind de 13%. În tabelul 6 sînt date valori ale densității de curent, la care corespund randamentele de curent în limitele cărora se pot obține depuneri de calitate, la diferite temperaturi.

Din tabel se observă că în cazul depunerii electrolitice a cromului, randamentul de curent crește cu creșterea densității de curent. În

continuare se va analiza acest aspect prin prisma relației care exprimă puterea de pătrundere:

$$P_p = \left[1 - \frac{\eta_a}{\eta_d} \left(1 - \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_d}{Ed} \right) \right]$$

În punctele catodice mai apropiate de anod, densitatea de curent este mai mare. Dacă în cazul altor metale aceasta se repercutează asupra randamentului de curent în sensul scăderii lui și implicit a creșterii polarizației în aceste puncte, în cazul cromului, cu creșterea densității de curent, crește randamentul de curent, deci $\eta_a \gg \eta_d$. În același timp, ε_a nu crește sensibil față de ε_d încît diferența $\varepsilon_a - \varepsilon_d$ este neglijabilă față de Ed .

Pe de altă parte, așa cum s-a arătat, sub anumite limite ale densității de curent nu se depune crom metalic la catod; rezultă evident că băile de cromare lucrează în condiții de putere de pătrundere foarte slabă. Date fiind condițiile riguroase impuse de obținerea unor depozite de calitate, nu se poate interveni pentru ameliorarea acestei puteri de pătrundere prin parametrii tehnologici obișnuiți. Există, prin urmare, riscul ca în cazul unor catozi profilați depunerea să se producă masiv pe proeminențe și să nu se depună metal pe adîncituri.

Singurul remediu constă în a folosi anodi profilați, astfel încît datorită arhitecturii anodului, densitatea reală de curent să nu difere sensibil în diferitele puncte (zone) ale catodului, de valoarea care dă randamentul de curent pentru care se obțin depuneri de calitate. În aceste condiții $\eta_a \approx \eta_d \approx 13\%$.

Temperatura optimă de lucru în cazul băilor de cromare este 55°C , recomandîndu-se o densitate de curent de 35 A/dm^2 . Densitatea de curent recomandată nu corespunde exact randamentului de curent de 13% , dar cum limita inferioară este mai strînsă, lucrul la valoarea de mai sus asigură o depunere bună în toate punctele catodului, în măsura în care reliefurile nu este exagerat de pronunțat.

Anozii în băile de cromare pot fi din fier, plumb sau plumb cu antimoniu. Fierul ca anod impurifică baia și cu toate că pentru cantități mici de fier în baie, efectul este neimportant, cînd se urmărește obținerea unor depuneri groase, nu este indicată folosirea unor astfel de anodi.

Cel mai indicat material anodic este plumbul cu un conținut de 7% antimoniu. Nu se utilizează anodi din crom metalic pentru că dizolvarea anodică a cromului se face cu randament de curent mult mai mare decît depunerea lui la catod și, ca urmare, baia s-ar im-

bogăți rapid în ioni de crom. Pe de altă parte, cromul metalic este un material scump. Folosind anodi din plumb, procesul se desfășoară în condiții de electroliză cu anodi insolubili. Prin urmare, depunerea de metal la catod se face exclusiv pe seama ionilor de crom din soluție, cauzând scăderea concentrației lor în baie. Din acest motiv se impune completarea periodică a conținutului în anhidridă cromică a soluției. Pentru un control expeditiv, în tabelul 13 sint date valori ale conținutului în CrO_3 în funcție de densitatea soluției.

Depunerile de crom se aplică în primul rînd pentru duritatea lor ca acoperiri anticorozive, pentru comportarea foarte bună la frecare și în unele aplicații pentru hidrofilia și oleofobia cromului. Duritatea depozitelor de crom este remarcabilă, putînd ajunge pînă la 1 000 în scara Brinell, iar în mod curent valori peste 900 HB. Modul cel mai simplu, deși rudimentar, de încercare a durității stratului de crom este cu un bomfaier sau cu pila. În cazul în care duritatea este peste 900 HB, nu rămîn urme pe depunere.

De multe ori se face greșeala de a încerca duritatea depunerii de crom cînd grosimea stratului este atît de mică, încît de fapt, se testează caracteristicile metalului de bază.

Viteza de depunere a cromului dintr-o baie, conținînd 250 g/l anhidridă cromică, este de circa 25 $\mu\text{m/h}$ și pentru încercare este necesar să se ajungă la o grosime a stratului depus de cel puțin 50—100 μm pentru ca depozitul să prezinte caracteristicile metalului depus și nu ale metalului de bază.

III.4. Băi de cuprare

În anul 1837 Iacobi obține primele piese galvanoplastice, dintr-o soluție de sulfat de cupru și de aceea odată cu aceasta se poate considera că a apărut galvanoplastia. Foarte curînd tehnica galvanoplastică în cupru, datorită accesibilității materialelor, tehnicii relativ simple precum și altor proprietăți, a pătruns în atelierele meșteșugărești, înlocuind munca migăloasă și pretențioasă pe care o solicită în general producerea unor obiective de artă sau în scopuri decorative. După anul 1900, aplicații decorative, încrustații în mobilă, vase de tot felul, executate pe cale galvanoplastică, nu mai reprezentau o raritate.

Cu toate că în prezent nichelul, datorită îndeosebi aspectului aplicabilității în tehnică, face concurență serioasă, ponderea cea mai mare în galvanoplastie continuă să o dețină cuprul, din următoarele considerente: depunerile de cupru au tensiuni interne extrem de mici; băile pot fi alese în așa fel încît să nu pună probleme nici sub

aspectul toxicității nici sub cel al accesibilității. Întreținerea băilor nu pune probleme deosebite, cu atât mai mult cu cât impuritățile în cantități mici jenează mult mai puțin decât în cazul depunerii altor metale. Adăugînd faptul că folosirea unor densități de curent ridicate nu numai că nu deranjează, dar este de dorit pentru depunerea cuprului, singurul inconvenient care apare este duritatea mai mică a depunerilor decât în cazul altor metale.

III.4.1. Constituenții băilor

În cazul depunerii electrolitice a cuprului în scopuri galvanoplastice, ionii de cupru necesari în soluția de electrolit sînt asigurați prin utilizarea sulfatului, fluoboratului, pirofosfatului, sau sulfamatului de cupru. Corelînd costurile, accesibilitatea, viteza de depunere și calitatea depozitelor, în cazul cuprului băile acide pe bază de sulfați și îndeosebi, cele pe bază de fluoborați, sînt de preferat în scopuri galvanoplastice. Băile acide pe bază de sulfat de cupru sînt mai puțin costisitoare, în schimb băile pe bază de fluoborat permit a se lucra în condiții analoage, cu densități de curent pînă la de două ori mai mari. Acest aspect nu este de neglijat în cazul depunerilor galvanoplastice, depuneri de durată, dată fiind grosimea stratului ce trebuie obținut. Ori, densitatea de curent înseamnă în ultimă instanță viteza de depunere.

Oricare dintre sărurile de cupru menționate ar constitui unul dintre componenții de bază ai băii, pentru ca electroliza să decurgă fără inconveniente, în special pentru a frîna formarea de oxid cupros la electrozi, cel de al doilea component trebuie să fie acidul, avînd anionul comun cu al sării de cupru utilizată.

Prin introducerea acidului crește conductibilitatea băii, scade gradul de disociere a sării de cupru, se frînează formarea de săruri cuproase, insolubile, care perturbază procesele la electrozi.

Dat fiind potențialul de electrod al cuprului destul de electropozitiv, pericolul descărcării catodice a hidrogenului nu apare decât eventual la densități foarte mari de curent.

III.4.2. Influența impurităților

Impuritățile dintr-o baie de cuprare pot proveni fie din componenții băii (sarea de cupru, acidul folosit și apa în care se dizolvă sarea de cupru), fie din anózi, sau accidental. Ele pot fi de natură diferită și pot influența calitatea depunerii în mare măsură, după locul pe care îl ocupă în scara potențialelor normale față de cupru.

O primă categorie de impurități posibile o constituie metalele care preced cuprul în scara potențialelor normale: Fe, Co, Ni, Sn,

Pb, Zn. Aceste metale, prezente de obicei în anozii, trec în soluție sub formă de ioni. Datorită potențialului lor mult mai electronegativ, nu se descarcă la catod, dar cu timpul se acumulează în baie. Dintre ele, plumbul în băile pe bază de sulfat, este precipitat de către acidul sulfuric, putînd, fie să se depună, cînd nu jenează, fie datorită agitării, să se mențină în suspensie și să ajungă la catod unde acționează ca orice particulă solidă (v. mecanismul formării depunerilor p. 34).

Cînd în soluție se acumulează nichelul, cobaltul și zincul, procesele catodice nu sînt perturbate. Fierul, datorită ușurinței oxidării și reducerii lui în treptele de valență 2—3 poate contribui la scăderea randamentului de curent. Staniul are influență favorabilă prin faptul că, avînd și el două stări de valență, reduce arsenitul de cupru sau formează compuși insolubili cu acidul arsenios, acești compuși putînd fi prezenți în baie, fie din acizi, fie din anozii.

Cînd concentrația în fier atinge cîteva grame la litru, perturbațiile sînt apreciable și trebuie procedat la eliminarea lui, în același mod ca și în cazul băilor de sulfat de nichel. În același timp se vor elimina și celelalte elemente sub formă de hidroxizi. Practic, se oxidează fierul din soluție la fier trivalent prin introducerea de permanganat de potasiu, se ridică pH-ul soluției la circa 7, prin introducerea de carbonat sau hidroxid de cupru, după care se separă prin filtrare hidroxizii metalici precipitați. Excesul de permanganat se neutralizează cu apă oxigenată și se readuce soluția la pH-ul necesar, prin introducerea acidului corespunzător (H_2SO_4 , HSO_3NH_2 , HF etc.).

O a doua categorie de impurități o constituie metalele care în scara tensiunilor normale sînt plasate în urma cuprului; Au, Ag, Pt, Se, Te. Dacă aceste impurități sînt prezente în anozii, ele nu se dizolvă anodic, ci vor cădea în nămolul anodic. Dacă însă, sînt prezente în soluție (de exemplu Se și Te ar putea fi prezente în acidul sulfuric), ele vor trece pe catod încă de la începutul electrolizei, baia purificîndu-se de la sine.

A treia și mult mai nedorită decît primele două, este grupa elementelor a căror potențial de electrod este destul de apropiat de cel al cuprului și care în soluție hidrolizează puternic. Deosebit de nedoriți sînt mai ales: As, Sb, Bi. Din momentul în care aceste elemente apar în soluția de electrolit sub formă de cationi, există pericolul încorporării lor în depozitul catodic, alterîndu-i acestuia toate proprietățile mecanice. Pentru aceste impurități nu pot fi aplicate procedee eficiente pentru îndepărtarea lor din soluție. Din acest motiv trebuie avut grijă ca aceste elemente să nu fie prezente nici în componenții băilor, nici în anozii. Totuși, dacă apar, efectul lor nefavorabil se

poate atenua în mare măsură prin menținerea riguroasă a valorii concentrației sulfatului de cupru și a acidului sulfuric.

În anodi pot exista impurități ca Cu_2O , Cu_2S , Cu_2Se , și Cu_2Te . Acestea trec de obicei în nămolul anodic și în timp sînt atacate de acidul sulfuric cu formare de sulfat de cupru, încît nu pun probleme.

Probleme deosebite pune în special ionul Cl^- dacă este prezent în soluția de electrolit, întrucît favorizează formarea de clorură cuproasă insolubilă, atît la catod cît și la anod, perturbînd ambele procese electrodice, și contribuind astfel direct la formarea unor depuneri casante. Totuși, în cantități foarte mici, clorul contribuie la obținerea unor structuri catodice fine, prin acțiunea clorurii cuproase, în mod analog cu cea a NiOH în cazul descărcării directe a $(\text{NiOH})^+$ din băile de nichelare. Pe de altă parte, clorul contribuie la scoaterea din soluție a ionilor de stibiu. Totuși, îndată ce se depășește o valoare minimă a concentrației Cl^- , efectele negative devin predominante.

Proveniența clorului poate fi atribuită îndeosebi apei utilizate.

III.4.3. Băi pe bază de sulfat de cupru

Acestea sînt utilizate și studiate de foarte mult timp. Compoziția lor este extrem de simplă. Sarea care asigură ionii metalici în soluție este sulfatul de cupru. Al doilea component de bază al acestor băi, este acidul sulfuric. Nici un alt adaos nu este necesar în aceste băi, pentru scopuri galvanoplastice. Se adaugă uneori tiourea în cantități reduse (cîteva grame la litru) în scopul obținerii unor depuneri mai netede. Trebuie avut grijă însă, că o soluție de electrolit de cuprare, dacă este folosită imediat după introducerea tiourei, în depozitul ca-

Tabelul 7

Conductibilitatea (în Siemens) amestecurilor sulfat de cupru-acid sulfuric, la 25°C

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ g/l	Conductibilitatea în amestec cu H_2SO_4 , g/l				
	0	50	100	150	200
0	—	0,2165	0,4069	0,5559	0,6687
50	0,0148	0,1977	0,3714	0,5114	0,6195
100	0,0252	0,1868	0,3480	0,4815	0,5729
150	0,0333	0,1772	0,3214	0,4392	0,5256
200	0,0402	0,1750	0,3017	0,4087	0,4852

todic vor fi înglobate cantități de sulf, nedorit. Pentru a se obține rezultatele scontate, trebuie ca, după introducerea tiourei, baia să fie menținută la circa 60°C timp de 90 ore și numai după aceasta să se treacă la electroliză pentru depunerea cuprului la catod. Prin men-

ținerea tioureei în prezența ionilor cuprici, în condițiile menționate se formează compuși care nu vor mai permite depunerea sulfului la catod, în schimb vor avea efect favorabil asupra calității depunerii.

Baia de cuprare pe bază de sulfat, ca soluție de electrolit pe bază de sare simplă, are o putere de pătrundere cu atât mai mare cu cât conductibilitatea soluției este mai mare. Din tabelul 7 se vede că valoarea conductibilității crește cu cantitatea de acid sulfuric liber.

Dar acidul sulfuric, ca acid cu anion comun cu al sării de cupru (sulfatul) va influența nu numai asupra gradului de disociere, ci și asupra solubilității acesteia. Într-adevăr, acest aspect rezultă clar din datele prezentate în tabelul 8.

Intrucît, după cum s-a văzut, este de dorit în general ca în baie să existe o cantitate cît mai mare din sarea care furnizează ionii metalici ce se depun pe catod, trebuie aleasă o soluție de compromis între o conductibilitate maximă și o concentrație optimă în sulfat de cupru. Ca urmare a unei astfel de aprecieri, în general se lucrează cu băi de următoarea compoziție:

- sulfat de cupru ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 240—250 g/l
- acid sulfuric (H_2SO_4) 60— 75 g/l.

Dintr-o asemenea baie se pot obține depozite de cupru de calitate, în straturi groase, la temperatura camerei, dacă se lucrează cu agitare, putîndu-se aplica densități de curent de pînă la 20 A/dm².

Tabelul 8

Solubilitatea sulfatului de cupru în prezență de acid sulfuric liber, la 25°C

Solubilitatea $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, g/l	Adaos de H_2SO_4 , g/l
347,4	7,3
328,7	20,6
306,6	42,5
289,5	65,9
272,1	91,9
268,6	93,8
229,2	150,8
205,7	179,8

Proprietățile depunerilor de cupru obținute din soluții de sulfat au fost larg studiate, datorită în bună parte ușurinței obținerii lor. Din punct de vedere al calităților ce se cer unei depuneri de cupru galvanoplastic, interesează în ce măsură proprietățile mecanice sînt

afectate de parametrii electrolizei. De aceea mai jos se amintesc influențele ce acționează:

- agitarea electrolitului face să crească mult duritatea depunerii;
- cu creșterea densității de curent, crește duritatea depunerii; rezistența la rupere scade cu creșterea densității de curent și, de asemenea, scade elongația;
- cantitatea de acid sulfuric are influență neînsemnată asupra durității;
- temperatura scade duritatea, îndeosebi în cazul băilor fără agitare.

Prepararea băilor pe bază de sulfat de cupru nu pune probleme.

III.4.4. Băi de fluoborat de cupru

Marele avantaj pe care aceste băi îl prezintă rezidă în marea solubilitate a sării de cupru, fapt ce permite obținerea unor depuneri de calitate, lucrînd cu densități de curent foarte mari și utilizînd băi foarte concentrate. Se pot prepara, de exemplu, băi de fluoborat de cupru cu un conținut de 180 g de cupru/l, pe cînd în băi pe bază de sulfat de cupru nu se poate ajunge nici la 100 g cupru/l.

Ca anodi se preferă cuprul pur, laminat, care dă mai puțin nămol anodic la utilizare. Randamentele, atît catodic cît și anodic sînt foarte apropiate de 100%, astfel că raportul catod : anod nu e nevoie să fie diferit de unitate.

Puterea de pătrunderé a băii este bună, iar excesul de acid fluor-boric poate varia în limite largi, fără inconveniente. Totuși, peste o anumită concentrație limitează densitatea maximă admisibilă de curent.

Datorită stabilității compușilor, se poate ridica temperatura băii, în scopul măririi conductibilității, fără să apară efecte nedorite.

Compoziția unei băi de cuprare pe bază de fluoborat este:

— fluoborat de cupru $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	300—600 g/l
— acid fluor-boric (HBF_4)	30— 60 g/l
— acid boric (H_3BO_3)	30— 60 g/l
— densitatea de curent	pînă la 40— 50 A/dm ²
— temperatura	20— 90°C

Din valorile prezentate se vede că se poate lucra în limite largi, păstrînd un anumit raport optim al componentilor. Densitatea maximă de curent va fi în funcție de concentrația în fluoborat și de temperatură.

Prepararea băii (dacă nu se găsește în comerț ca atare) se face în modul următor: într-un vas căptușit în interior cu material rezistent la acidul fluorhidric sau, chiar în cuva de electroliză, se introduce jumătate din apă necesară, apoi soluția de acid fluorhidric. Se adaugă apoi încet soluția de acid boric, preparată separat prin dizolvarea acidului boric în apă distilată caldă, sub agitare. După terminarea reacției de formare a acidului fluoboric, se introduce cantitatea necesară de cupru sub formă de carbonat, de asemenea sub agitare, pentru a înlesni degajarea bioxidului de carbon rezultat din reacție.

III.4.5. Băi de pirofosfați de cupru

Spre deosebire de băile de cuprare prezentate, băile de pirofosfat sînt băi alcaline.

Din băi de sulfat de cupru, de exemplu, se poate depune electrolitic cuprul, obținîndu-se depuneri de calitate corespunzătoare celor mai multe scopuri, dar depunerea se poate face numai dacă modelul a fost conductibilizat cu argint sau cupru. Dacă modelul este metalic, confecționat din oțel sau din aliaje ușor fuzibile, depunerea nu se poate face direct. La introducerea unui asemenea model în baia de electroliză, are loc cu viteză mare reacția de deplasare a ionilor de cupru din soluție, către metalele respective, în cazul oțelului către fier:



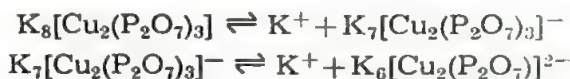
Fierul, cobaltul, nichelul, zincul, staniul etc., metale mult deasupra cuprului în scara tensiunilor normale, au tendința să scoată ionii de cupru din soluție, trecînd metalele respective în loc, sub formă de ioni.

Cuprul metalic depus în acest mod este spongios, nu constituie un depozit metalic cu proprietăți mecanice care să poată fi luate în considerație.

Pentru a putea depune cuprul pe asemenea modele, de exemplu pe oțel, sub formă de depozit corespunzător, trebuie format un prim strat de cupru, în condiții în care polarizarea cuprului este deosebit de mare, aducînd potențialul de descărcare a ionilor de cupru din soluție la valori mai electronegative decît potențialul metalului din care este confecționat modelul. Aceasta se poate realiza, ca și în cazul argintului, prin complexarea puternică a ionilor de cupru. Practic, în acest scop au fost folosite timp îndelungat băile pe bază de cianuri.

În ultimul timp, precuprarea modelelor de oțel se face din băi de pirofosfați.

Pirofosfatul de cupru ca atare este insolubil, însă se dizolvă în soluții de pirofosfați ai metalelor alcaline, formînd compuși complecși cu grad de disociere foarte mic. În acest mod, ionii de cupru în soluție sînt într-o concentrație atît de redusă, încît potențialul lor de descărcare pe catod este mai electronegativ decît potențialul normal al metalelor din care sînt confecționate modelele. Pentru ilustrare, se prezintă primele două trepte de disociere a complexului de pirofosfat de cupru și potasiu:



Baie de cuprare pe bază de pirofosfați

— pirofosfat de cupru ($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$)	80—120 g/l
— pirofosfat de potasiu ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$)	250—400 g/l
— amoniac	2—5 g/l
— pH-ul	8—9
— densitate de curent	1—6 A/dm ²
— temperatura de lucru	40—60°C

Trebuie să se țină seama de faptul că băile de cuprare pe bază de pirofosfați sînt sensibile la impurități organice, îndeosebi la ulei. Eliminarea lor din baie se face cu cărbune activ.

Datorită costului și altor aspecte legate de utilizarea unei asemenea băi, este bine ca atelierul de galvanoplastie să o folosească numai pentru precuprări, continuarea cuprării în vederea formării de depuneri în straturi groase rămînînd să se facă într-o baie simplă, acidă.

III.5. Băi pentru depunerea argintului

Galvanoplastia argintului a fost dezvoltată îndeosebi în scopul multiplicării unor obiecte decorative, bijuterii, obiecte de artă.

Depunerea electrolitică a argintului pune anumite probleme de ordin tehnic. Fiînd metal foarte electropozitiv ($\epsilon_{\text{Ag}}^\circ = 0,799$ V) este deplasat din soluție de către aproape toate metalele, depunîndu-se cu viteză mare, dar sub formă pulverulentă, fără coeziune. Pentru evitarea acestui neajuns ar trebui deplasat potențialul de electrod spre valori electronegative, prin scăderea concentrației ionilor Ag^+ în soluție. Practic acest lucru este posibil în cazul folosirii sărurilor complexe, cum sînt cianurile duble, dar nu este posibil în cazul sărurilor simple.

Toxicitatea băilor cianurice pentru depunerea argintului a stimulat înlocuirea lor cu alte băi, netoxice. Au fost studiate băi pe bază de azotat, sulfat, perclorat, clorat, metilsulfat, lactat, glicerobenzoat etc. Până în prezent, însă, în cazul argintului nu a putut fi găsită o baie care să rivalizeze cu băile de cianuri duble de argint și metal alcalin. Sînt totuși unele băi de argint necianurice care permit obținerea unor depuneri corespunzătoare. În continuare vor fi prezentate aceste băi, alături de băile pe bază de cianuri.

III.5.1. Băi de fluoborat de argint

Din băi pe bază de fluoborat de argint se pot obține depuneri comparabile ca valoare cu cele obținute din băi de cianuri duble. Inconvenientul principal constă în faptul că datorită fenomenului de deplasare pentru obținerea unor depuneri bune este necesară depunerea inițială a unui strat subțire de argint din băi cianurice, peste care se continuă apoi depunerea de argint în bune condiții din baia de fluoborat. Pentru depunerea argintului din băi de fluoborați se indică două rețete care permit obținerea unor depuneri cu o structură foarte fină și în care atacul anozilor este bun, iar randamentul catodic apropiat de unitate.

- I. Acid fluorhidric (50% conc.) . . .125 ml/l
 - Carbonat de argint85 g/l
 - Acid boric75 g/l
 - Carbonat de potasiu10 g/l
 - Densitatea de curent0,45 A/dm²
 - Temperatura de lucru20—25°C
- II. Acid fluorhidric (50% conc.) . .87 ml/l
 - Carbonat de argint22,5 g/l
 - Acid boric52 g/l
 - Carbonat de potasiu35 g/l
 - Fluorură de sodiu10 g/l
 - Densitatea de curent0,45 A/dm²
 - Temperatura de lucru20—25°C

Aceste băi au o putere de pătrundere bună, ceea ce este un aspect foarte rar în cazul băilor de argint, altele decît cele pe bază de cianuri.

Inconvenientul prezentat de aceste băi, în afară de necesitatea preargintării în soluție de cianură dublă de argint și potasiu, constă în

numărul relativ mare de componenți, fapt ce îngreunează controlul analitic și implicit corectarea băilor.

Baia se prepară în cuva de electroliză. Se introduce jumătate din cantitatea de apă necesară, apoi cantitatea stabilită de acid fluorhidric. Separat, în apă caldă, se dizolvă cantitatea necesară de acid boric și soluția obținută se toarnă sub răcire, de asemenea în cuvă. Are loc formarea acidului fluoboric:



În continuare, în cuvă se introduce carbonatul de argint, care reacționează cu acidul fluoboric:



Cînd nu se mai degajă CO_2 , se introduce carbonatul de potasiu și respectiv fluorura de sodiu și se completează apa conform rețetei. Este bine ca prepararea băii să se facă sub agitare mecanică. Soluția obținută se filtrează prin strat de cărbune activ, după care este aptă pentru electroliză.

Prezența carbonatului alcalin în constituția băii contribuie la formarea unor cristale mai mici și mai regulate.

III.5.2. Băi de iodură de argint

Este cunoscut faptul că halogenurile de argint cu excepția fluorurii, sînt insolubile. Iodura de argint se dizolvă însă într-un exces de iodură de potasiu. De fapt se formează un ion complex care conține și ionul de argint. Disocierea electrolitică se produce în trepte, ceea ce permite utilizarea unor soluții cu conținut relativ mare de argint, concentrația ionilor Ag^+ rămînînd totuși foarte mică, analog soluțiilor de cianuri duble. Se pot obține, prin urmare, depuneri cu structură foarte fină.

O asemenea baie lucrează la 25°C , cu o densitate de curent de 1 A/dm^2 și conține 23,8 g argint/l, 520 g iodură de potasiu/l și 60 g acid citric/l, permițînd obținerea unor depuneri excelente, cu un randament/de curent de 80—90%. Acidul citric poate fi înlocuit cu acid sulfuric. De exemplu, baia care conține 26 g argint, 570 g iodură de potasiu și 2,5 g acid sulfuric la litru dă depuneri cu granulație comparabilă cu cea a depunerilor obținute din băi de cianură dublă.

O baie care folosește densități mai mici de curent, conține:

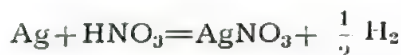
- sare complexă de argint, K_2AgI_3 . . . 80—100 g/l
- iodură de potasiu, KI 250—300 g/l
- densitatea de curent 0,2 A/dm²
- temperatura de lucru 20— 25°C

Această baie are un randament de curent de 98—99%.

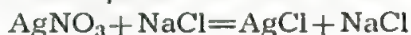
Băile pe bază de ioduri prezintă toate avantajele băilor de cianuri duble. Nu s-au extins în aceeași măsură datorită costului ridicat al iodurii de potasiu.

Prepararea băii se face în mai multe etape:

a) Prepararea azotatului de argint; dacă nu se poate procura ca atare, se obține prin simpla dizolvare a argintului metalic în acid azotic:



b) Prepararea clorurii de argint; în vas protejat contra luminii (înbrăcat în hirtie neagră) sau în încăpere cu lumină roșie (tip cameră foto) se obține prin amestecarea, sub agitare, a soluției apoase de azotat de argint cu o soluție de clorură de sodiu:



Clorura de argint se separă prin filtrare, tot la adăpost de lumină.

c) Prepararea iodurii complexe prin tratarea clorurii de argint cu cantitatea corespunzătoare, conform rețetei, de iodură de potasiu:



Clorura de potasiu rezultată din reacție rămâne în soluția de electrolit, ceea ce constituie un neajuns. Ionii Cl^- merg la anod unde, spre deosebire de cazul anozilor de nichel, în cazul argintului, pot contribui la formarea unei cruste de AgCl care mărește rezistența electrică a circuitului, iar pe de altă parte perturbă dizolvarea corespunzătoare a anozilor. Anularea efectului ionilor de clor se asigură prin exces de iodură de potasiu, care va dizolva clorura de argint ce eventual se formează. Din acest motiv corectarea băilor constă mai ales în menținerea unei concentrații ridicate în iodură de potasiu.

III.5.3. Băi de cianură dublă de argint și metal alcalin

Constituenții de bază a unei asemenea băi sînt:

- cianură dublă de argint și metal alcalin;
- cianură alcalină liberă;
- carbonat alcalin.

Prepararea unei asemenea băi este analoagă celei pe bază de iodură:



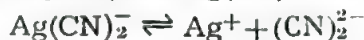
Clorura de potasiu rămîne și în acest caz în soluția de electrolit, încît este necesar un exces de cianură de potasiu. Datorită includerii argintului în ioni complecși, potențialul de electrod este mult deplasat spre valori electronegative, concentrația ionilor Ag^+ fiind foarte mică, cum se poate vedea din tabelul 9.

Tabelul 9

Concentrația ionilor de argint și potențialul de electrod în soluții de cianuri

KAg(CN)_2 g/l	KCN liberă, g/l	Concentrația în ioni Ag^+ ion-g/l	Potențialul de echilibru, V
6,25	0	$1,6 \cdot 10^{-10}$	+0,225
12,50	0	$99,2 \cdot 10^{-11}$	+0,210
25,0	0	$3,2 \cdot 10^{-11}$	+0,183
50,0	0	$8,8 \cdot 10^{-12}$	+0,150
100,0	0	$2,6 \cdot 10^{-12}$	+0,119
	0	$8,8 \cdot 10^{-12}$	+0,150
	1,625	$4,9 \cdot 10^{-18}$	-0,217
	3,25	$1,0 \cdot 10^{-18}$	-0,257
50,0	6,50	$1,7 \cdot 10^{-19}$	-0,303
	16,25	$1,2 \cdot 10^{-20}$	-0,369
	32,50	$1,4 \cdot 10^{-21}$	-0,425

Cifrele din tabel arată că în lipsa cianurii alcaline libere, concentrația în ioni Ag^+ crește cu diluția. Cianura liberă acționează asupra gradului de disociere conform reacțiilor:



deplasînd echilibrele de la dreapta spre stînga.

Se observă de asemenea că potențialul static al argintului poate atinge valori electronegative apreciabile.

În asemenea soluții suferă modificări potențialul static și al altor elemente. În tabelul 10 se prezintă comparativ, valori ale potențialelor statice ale diferitelor elemente în soluții de cianură dublă de argint și potasiu.

Se observă că în asemenea soluții, potențialul static al argintului poate deveni mai electronegativ decît al fierului și mercurului și de valori aproximativ egale cu cel al cuprului și alamei. Aceste cifre explică pentru ce în prezența fierului, de exemplu, nu mai are loc fenomenul de deplasare a ionilor de argint din soluție.

Influența cianurii alcaline libere se manifestă nu numai asupra potențialului de electrod, ci și asupra rezistenței electrice a soluției. Conductibilitatea electrică și implicit puterea de pătrundere a băii crește cu cît crește concentrația în cianură liberă.

Din tabelele 9 și 10 se observă influența concentrației cianurii libere asupra potențialelor statice (de echilibru). În cursul electro-lizei, potențialul de electrod — potențial dinamic — suferă abateri

Tabelul 10

Potențialele statice ale citorva metale în soluții de cianuri

KAg(CN) ₂ g/l	KCN liberă, g/l	Potențialele statice la 23°C, V					
		Ag	Hg	Cu	Alamă	Fe	Zn
6,25	0	+0,225	-0,109	+0,213	+0,192	+0,107	-0,613
12,50	0	+0,210	-0,118	+0,201	-0,173	+0,071	-0,574
25,0	0	+0,183	-0,120	+0,174	+0,170	+0,093	-0,557
50,0	0	+0,150	-0,121	+0,114	+0,135	+0,079	-0,145
100,0	0	+0,119	-0,110	+116	+0,111	+0,068	-0,079
	0	+0,150	-0,121	+114	+0,135	+0,079	-0,145
	1,625	-0,217	-0,174	-0,179	-0,219	-0,038	-0,237
	3,25	-0,257	-0,210	-0,262	-0,265	-0,046	-0,311
50,0	6,50	-0,303	-0,232	-0,307	-0,309	-0,049	-0,329
	16,25	-0,369	-0,285	-0,374	-0,276	-0,049	-0,474
	32,50	-0,425	-0,240	-0,438	-0,439	-0,100	-0,577

față de potențialul static, cu atât mai mari cu cât densitatea de curent este mai mare. În tabelul 11 se dau valori ale potențialului dinamic al catodului și ale randamentelor catodice în funcție de densitatea de curent, pentru soluții conținând cantități diferite de cianură liberă.

Efectul densității de curent asupra polarizației catodice poate fi diminuat prin ridicarea temperaturii.

Cianura liberă acționează favorabil și asupra fenomenelor anodice. În diagrama din fig. 28 se prezintă influența concentrației în argint asupra polarizării anodice, în cazul a trei soluții cu cantități diferite de cianură liberă.

Se observă că în prezența unei cantități mai mari de cianură liberă, cantitatea de argint din soluție nu are influență asupra polarizării anodice.

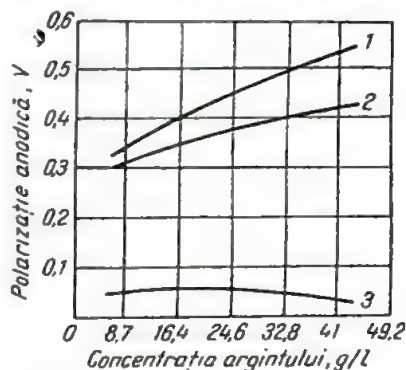


Fig. 28. Influența concentrației argintului în trei soluții diferite, asupra polarizării anodice:

Curbele	1	2	3
Cianură liberă, g/l	8,25	8,25	30,90
Carbonat, g/l	60,30	33	33
Densitate de curent	0,4 A/dm ²		

Densitatea catodică de curent, A/dm²

Concentrația		Densitatea catodică de curent, A/dm ²											
NaAg(CN) ₂ g/l	NaCN liberă g/l	0,005		0,06		0,25		0,50		1,00		2,00	
		ε_d	η_c	ε_d	η_c	ε_d	η_c	ε_d	η_c	ε_d	η_c	ε_d	η_c
0,1 N	0	-0,10	100	-0,28	100	-0,39	100	-0,63	75	-1,18	59	-1,42	44
0,1 N	0,1 N	-0,34	100	-0,36	100	-0,49	100	-0,66	76	-1,26	60	-1,42	44
0,1 N	0,3 N	-0,43	100	-0,44	100	-0,52	100	-0,64	76	-1,10	62	-1,44	44
0,1 N	0,6 N	-0,47	100	-0,48	100	-0,54	100	-0,65	76	-1,09	58	-1,45	44
0,1 N	0,9 N	-0,51	100	-0,52	100	-0,56	100	-0,69	79	-1,12	58	-1,50	43

Asupra puterii de pătrundere a băilor de cianuri duble de argint și metal alcalin acționează atât cianura liberă, cât și cantitatea de argint din baie și de asemenea, concentrația în carbonat alcalin. În diagramele din fig. 29 și 30 este prezentată influența concentrației argintului și respectiv carbonatului alcalin, asupra puterii de pătrundere a băii.

Se menționează că puterea de pătrundere nu crește cu ridicarea temperaturii băii, deși crește conductibilitatea electrică a acesteia, datorită influenței pe care temperatura o are asupra polarizației catodice, pe care o reduce mult.

Pentru aplicarea în bune condiții a băilor de cianuri la depunerea electrolitică a argintului, în continuare se prezintă în rezumat influența diferiților factori:

1. Concentrația băii în argint. Prin creșterea concentrației se produce:

— o creștere a conduc-
tivității băii;

— o creștere a polarizării anodice, pentru contracararea căreia este necesar un exces de cianură liberă;

— o diminuare a puterii de pătrundere;

— o diminuare a polarizației catodice, ceea ce permite aplicarea de densități de curent mai ridicate. Concentrațiile uzuale sînt de 10—40 g/l argint, respectiv 18—72 g/l cianură dublă de argint și sodiu sau 20—80 g/l cianură dublă de argint și potasiu.

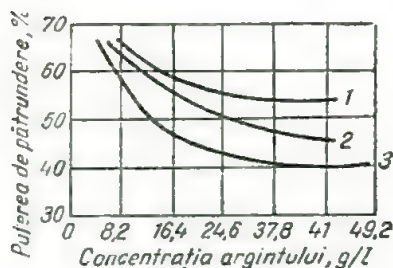


Fig. 29. Influența concentrației argintului asupra puterii de pătrundere. în cazul a trei soluții:

Curbele	1	2	3
Cianură liberă, g/l	30.90	8.25	8.25
Carbonat, g/l	33	60.30	33
Densitate de curent 0,4 A/dm ²			

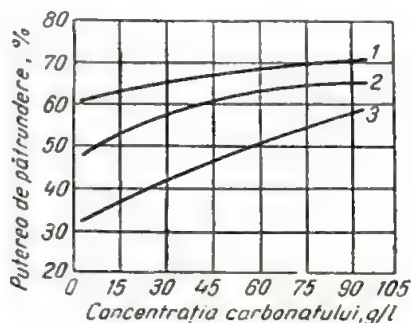


Fig. 30. Influența concentrației carbonatului asupra puterii de pătrundere, în cazul a trei soluții:

Curbele	1	2	3
Cianură liberă, g/l	29.93	8.18	8.10
Argint, g/l	8.53	8.36	23.20

2. Concentrația cianurii alcaline libere. Cianura liberă diminuează polarizația anodică; pe de altă parte deplasează echilibrul de disociere electrochimică a cianurii duble în sensul micșorării concentrației de ioni Ag^+ în soluție și implicit deplasarea potențialului catodic spre valori electronegative. Prin scăderea concentrației ionilor Ag^+ se limitează densitatea de curent admisă.

Cianura liberă mărește conductivitatea și puterea de pătrundere a băii. Conținutul uzual în cianură liberă este de 20—280 g/l.

3. Concentrația în carbonat alcalin. În prezența carbonatului alcalin se obțin depuneri cu textură fină. Totuși, creșterea concentrației de carbonat scade densitatea depunerilor; în timp, cantitatea de carbonat în baie crește pe seama carbonatării cianurii.

4. Temperatura. Cu creșterea temperaturii, crește conductivitatea băii, scade polarizația catodică, ceea ce permite a se lucra cu densități mai mari de curent, dar crește și descompunerea cianurii. Din acest motiv, practic se lucrează la 20—30°C.

5. Densitatea de curent. Cu creșterea densității de curent crește polarizația catodică și anodică și implicit puterea de pătrundere. Densitatea de curent în cazul depunerii argintului este limitată de apa-

riția descărcării hidrogenului la catod. În general, se lucrează cu circa 1 A/dm².

Pe baza celor de mai sus și a experienței, băile de tip clasic pentru depunerea argintului au următoarea compoziție:

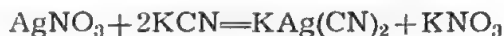
Baie de cianură dublă de argint și potasiu

— Argint: exprimat ca metal	25—30 g/l
exprimat ca cianură de argint (AgCN)	31—37 g/l
exprimat ca cianură dublă KAg(CN) ₂	46—55 g/l
— Cianură liberă (KCN)	40—47 g/l
— Carbonat de potasiu	50—65 g/l

Baie de cianură dublă de argint și sodiu:

— Argint: exprimat ca metal	25—30 g/l
exprimat ca cianură de argint (AgCN)	31—37 g/l
— exprimat ca cianură dublă NaAg(CN) ₂	43—50 g/l
— Cianură liberă (NaCN)	30—35 g/l
— Carbonat de sodiu	40—50 g/l

În vederea reducerii cantității de cianură — deci și a toxicității — băile mai noi folosesc ionul azotat ca agent de atac al anodului. Astfel, la prepararea băii nu se pleacă de la clorură de argint ci direct de la azotat și cianură de potasiu:



Azotatul de potasiu rămâne în soluție, ba încă se mai adaugă. Ionul NO₃⁻ deplasându-se la anod ușurează dizolvarea acestuia nemai-fiind necesar excesul mare de cianură liberă. De asemenea, carbonatul poate fi suprimat total. O asemenea baie conține:

— Argint	20 g/l
— Cianură liberă (KCN)	25 g/l
— Azotat de potasiu	130 g/l

Cu timpul se formează carbonat de potasiu în baie. Cantitatea formată nu trebuie să depășească 25 g/l.

În aceste băi, dată fiind cantitatea mică de cianură liberă, se poate utiliza cianură de sodiu.

Dacă se folosește pentru argintare o baie pe bază de fluoborat, este indicat să se depună inițial un strat de argint într-o baie de cianură. O asemenea baie, denumită și „baie de atac” are următoarea compoziție:

— Cianură de argint (AgCN)	2— 4 g/l
— Cianură de potasiu (KCN)	50—90 g/l
— Carbonat de potasiu	0—20 g/l

Se utilizează la rece; durata de electroliză va fi în funcție de densitatea de curent aplicată, de la câteva secunde la circa un minut. Densitatea de curent poate atinge 20 A/dm^2 , dar obișnuit se aplică $2\text{—}3 \text{ A/dm}^2$.

III.6. Băi pentru depunerea aurului

Depunerea electrolitică a aurului, folosită fie și numai pentru obținerea metalului cu un înalt grad de puritate, se aplică de timp îndelungat. Cu toate acestea, nu se poate afirma că se cunoaște bine electrochimia acestui metal. Faptul se datorează în mare măsură costului unui asemenea studiu, dat fiind prețul aurului și implicit al compuşilor săi. Chiar și lucrările mai recente sînt rare și au urmărit în primul rînd înlocuirea vechilor băi zise „calde” de cianuri, băi care din cauza temperaturii de electroliză se degradau relativ repede și nu permiteau obținerea depunerilor de înaltă puritate.

Caracteristica electrochimiei aurului constă în faptul că este un metal cu potențial de electrod foarte electropozitiv (v. tabelul 1). De aceea are tendință pronunțată de a ieși din soluție în prezența altui metal, iar pe de altă parte, dizolvarea anodică este dificilă. O altă remarcă constă în aceea că în soluție pot coexista ioni de valență diferită: Au^+ și Au^{3+} . Într-adevăr, aplicînd legile lui Faraday în cazul depunerii electrolitice a aurului, se constată că pe catod se descarcă atît ionii monovalenți, cît și trivalenți.

În ceea ce privește comportarea anozilor din aur, în soluții neutre nu are loc dizolvarea anodică, ci la electrod se degajă oxigen. În mediu de acid clorhidric liber se produce dizolvarea anodică, dar și în acest caz, la mărirea densității de curent se degajă gaze, ceea ce înseamnă că scade randamentul anodic; aceasta determină o sărăcire a băii în ce privește conținutul în ioni de aur. Din acest motiv

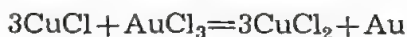
trebuie găsită densitatea de curent, pentru fiecare baie, la care randamentul catodic este egal cu cel anodic. În acest caz concentrația băii se menține constantă.

Înainte de a vorbi despre băile de electroliză, se va urmări influența diferiților constituenți străini ai soluțiilor de electrolit.

III.6.1. Influența impurităților

Aurul este însoțit cel mai adesea de *argint*. Dacă este prezent în anod, argintul ar trebui să treacă în electrolit prin dizolvare anodică. Dar în cazul electrolizei cu dizolvare anodică, electrodul conține acid clorhidric liber. Argintul reacționează formînd pe anod o crustă de clorură de argint insolubilă, care provoacă o scădere a dizolvării anodice, precum și căderi de tensiune datorită rezistenței electrice a acestei cruste. În asemenea cazuri, dacă anodul nu conține peste circa 15—16% Ag, se evită pasivarea anodului prin suprapunerea curentului alternativ peste curentul continuu. În asemenea condiții crusta de AgCl ce se formează se detașează de pe electrod și cade în nămolul anodic.

Cuprul prezent în anod, trece în soluție, în bună parte sub formă de clorură cuproasă. Aceasta are acțiune reducătoare asupra clorurii aurice:



Acest aur, redus de către clorura cuproasă, cade în nămolul anodic. În cazul cînd anodul conține și argint și, prin urmare, se formează clorură de argint, aceasta reține acest aur în contact cu anodul și va suferi din nou procesul de dizolvare anodică. Global, însă, randamentul anodic tot scade.

Platina prezentă în anod trece în soluție și nu se depune pe catod atîta timp cît concentrația ei în baie nu depășește circa 4‰. Ca atare, în aceste limite nu deranjează procesul.

Paladiul este un alt metal care poate fi prezent în anod; ca și platina, trece în soluție și nu se depune pe catod decît cînd concentrația lui depășește 0,5‰.

Iridiul și rodiul nu se dizolvă, ci cad în nămolul anodic.

Plumbul este metalul cel mai indezirabil dintre cele care pot fi prezente în anodi. În primul rînd, poate provoca pasivarea anodică prin formare fie de PbCl₂, fie de PbO, ambele insolubile și aderente la electrod. În prealabil trebuie îndepărtat din anod.

La fel de nedorite sînt bismutul, telurul, seleniul, arsenul, stibiul, care dacă ajung în depozitul catodic îi oferă casanță și fragilitate.

III.6.2. Băi de electroliză pentru depunerea aurului

Pînă cu cîteva decenii în urmă cele mai utilizate băi pentru depunerea electrolitică a aurului au fost așa-numitele băi cianurice „calde”. Datorită faptului că, pe lîngă toxicitatea proprie unor băi de cianuri, se degradau destul de repede datorită electrolizei la temperatură, s-a trecut la băi care lucrează la temperatura mediului ambiant, dar tot cianurice și în multe cazuri la băi necianurice. În continuare vor fi prezentate atît băi necianurice, cît și cianurice „reci”.

Băi necianurice. În categoria acestor băi pot fi amintite băile pe bază de clorură aurică. Sînt băi tipice pentru rafinarea aurului. Clorura aurică se prepară prin atacarea aurului metalic cu amestec constînd din 3 volume acid clorhidric concentrat și 1 volum acid azotic concentrat. Se lucrează cu densități mici de curent, la pH acid (acidulare cu HCl) și depunerea nu se poate face decît pe catod de aur sau acoperit superficial cu aur. Orice alt metal introdus în baie provoacă deplasarea aurului din soluție, cu depunere sub formă pulverulentă, fără coeziune.

Baia poate fi foarte bine folosită pentru îngroșarea straturilor (depunerilor) formate din băi cianurice.

O baie necianurică din care se obțin depozite constînd din cristale cu granulație foarte fină și uniform distribuită (baie cu bună putere de pătrundere) și în care puritatea de 99,99% a aurului depus poate fi ușor atinsă, constă din:

— aur	circa 4 g/l
— citrați	circa 90 g/l
— pH	3—6
— densitate de curent	1 A/dm ²
— anodi	carbon sau platină

Această baie dă rezultate excelente în electroformare. Neajunsul este legat de faptul că se lucrează în condiții de electroliză cu anodi insolubili, ceea ce impune corectarea frecventă a concentrației băii, prin adăugare de compus corespunzător conținînd aur (de exemplu hidrat de aur).

Anozii din platină măresc costul, dar sînt foarte buni. În cazul utilizării anozilor din carbon (grafit de înaltă puritate), aceștia trebuie să fie dispuși în saci cu țesătură destul de deasă pentru a nu se răspîndi în baie produse de dezagregare.

Băi de cianuri. De fapt sînt băi pe bază de cianuri duble, ca și în cazul argintului. Componentii de bază ai unor asemenea băi sînt: cianura dublă de aur și sodiu sau potasiu, cianura liberă și fosfatul disodic sau, în unele cazuri carbonatul alcalin. În privința rolului constituenților băii, se poate face analogie cu băile pe bază de cianuri duble pentru depunerea argintului, încît proprietățile prezente acolo pot fi luate în considerație în cea mai mare parte și în cazul acestor băi. Rolul fosfatului disodic în cazul acestor băi este în primul rînd de a mări conductibilitatea electrică.

Intrucît se prezintă numai băi utilizabile în scopuri galvanoplastice, nu vor fi prezentate băi cu caracter de obținere a unor depuneri decorative. Compoziția unei băi normale, aplicabilă în scopuri galvanoplastice este următoarea:

— cianură simplă de aur (AuCN)	circa 5 g/l
— cianură de potasiu (KCN)	circa 20 g/l
— fosfat disodic ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)	circa 5 g/l
— temperatura	60—80°C
— densitatea de curent	0,2—0,6 A/dm ²
— anodi	din platină, carbon sau oțel inoxidabil

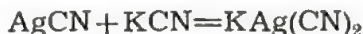
Deoarece rețete pentru băi pe bază de cianură dublă de aur și potasiu (sau sodiu) se găsesc relativ ușor, se prezintă modul de preparare a cianurii de aur, dat fiind riscurile pe care le implică. Cianura de aur (auroasă) se prepară prin precipitarea ei dintr-o soluție de clorură aurică, cu cianură de potasiu:



Această reacție, care poate fi accelerată prin încălzire, trebuie efectuată sub nișă foarte bine ventilată, întrucît se degajă cian, $(\text{CN})_2$, gaz foarte toxic.

Cianura de aur formată, întrucît se prezintă ca precipitat, se separă de restul de soluție, inclusiv de clorura de potasiu rezultată din reacție, prin filtrare. (Întrucît soluția conține cianură de potasiu în mic exces, trebuie ținut seama de pericolul de intoxicare și manipulara să se facă cu mănuși.)

Cianura de argint, formată după separare, se dizolvă în exces de cianură de potasiu:



Dacă se consideră că clorura de potasiu poate rămîne în baia de electroliză, nu se mai face filtrarea, ci se introduce de la început cantitatea totală necesară de cianură de potasiu.

În cazul băilor pentru depunerea aurului din soluții de cianuri duble este important să se stabilească practic raportul cianură dublă: cianură liberă, în funcție de ceea ce se urmărește.

III.6.3. Influența factorilor principali asupra electrolizei

La compoziția dată a băii, asupra calității depunerii, ca și în cazul altor metale, au influență deosebi densitatea de curent, temperatura și pH-ul.

Dacă la densități mici de curent randamentul poate atinge 95—100%, iar depunerea prezintă o culoare galbenă-aurie veritabilă, cu creșterea densității de curent randamentul de curent scade, depunerea se închide la culoare și se poate ajunge la depunere pulverulentă.

Creșterea temperaturii permite mărirea densității de curent admise.

Doar în cazul băilor acide, necianurice pH-ul influențează, însă nu atât asupra proceselor catodice, cât asupra dizolvării anodice.

III.6.4. Aliaje ale aurului

Depunerea de aur de înaltă puritate din băi de tipul celor prezentate, are aplicabilitate printre altele, în domeniul semiconductoarelor. Dar aurul, cu toate că prezintă mare rezistență la coroziune și oxidare chiar la temperaturi înalte și se prelucrează ușor, este totuși, un metal moale, cu mică rezistență la uzură. Se pot obține însă, prin depunere electrolitică aliaje ale lui, cu alte metale. Asemenea aliaje prezintă mare rezistență la uzură, se pot suda și lipi cu alte metale și scad în același timp și costul produsului.

Depunerile de aliaje ale aurului cu alte metale au în general groșiimi apreciabile și nu trebuie să fie confundate în nici un caz cu depunerile decorative care pot să conțină și ele metale străine pentru a le conferi anumite culori și nuanțe.

În continuare se dau câteva exemple de aliaje cu aplicabilitate tehnică, a căror principală caracteristică ce o deosebește de depunerile de aur pur, este duritatea. Codepunerea cu nichel permite obținerea unor aliaje ce păstrează calitățile aurului, iar duritatea poate atinge 450 Knoop. Aliajele aur-nichel-cupru permit obținerea de aur zis de 14 carate. Ca metale de aliere se mai folosesc, argintul, cuprul, cadmiul, cobaltul etc.

Aliaje ale aurului pentru electroformare se obțin din băi acide.

IV. Controlul și corecția băilor și depunerilor

Unul din factorii hotărâtori asupra calității depunerilor metalice îl constituie menținerea compoziției băii de electroliză în limitele precise, precum și pH-ul la valoarea optimă. Creșterea sau scăderea concentrației unor componente, apariția în compoziția băii a unor componente nedorite, creșterea sau scăderea pH-ului peste anumite limite, pot compromite definitiv depunerea catodică.

În cazul electroformării prin metoda galvanoplastică, durata unei electrolize poate ajunge la câteva zile. În acest interval de timp există pericolul ca nu numai pH-ul soluției să se schimbe, ci chiar și concentrația unor componente.

Pentru a peritimpina compromiterea depozitului datorită acestor modificări, este necesar ca periodic să se efectueze corectarea băii de electroliză, iar pentru aceasta trebuie să se poată utiliza metode analitice de control cât mai rapide și mai exacte.

În cele ce urmează sint prezentate metodele de analiză specifice pentru fiecare din tipurile de băi utilizate în tehnica galvanoplastică.

IV.1. Băile de depunere a nichelului

Băile utilizate pentru depunerea galvanoplastică a nichelului sint pe bază de sulfamat de nichel, fluoborat de nichel și baie tip Watts.

Componentii activi, a căror concentrație trebuie menținută în limitele prescrise de rețetă sint:

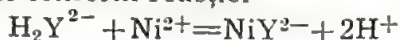
— cationi: Ni^{2+}

— anioni: H_2NSO_3^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-}

În afară de aceștia, trebuie cunoscută cantitatea de acid boric, prezentă în orice baie de depunere a nichelului, valoarea pH-ului și tensiunea superficială a soluției de electrolit.

IV.1.1. Determinarea nichelului

Principiul metodei. Nichelul reacționează cantitativ cu sarea disodică a acidului etilendiamino-tetraacetic (complexon III) formînd un complexonat stabil conform reacției



unde Y^{2-} reprezintă anionul sării disodice a acidului etilendiamino-tetracetic (EDTA).

Reactivi

- Soluție apoasă de complexon III 0,05 m
- Soluție tampon cu $pH=10$
- Amestec de murexid + clorură de sodiu.

Modul de lucru. Se pipetează din baia de electroliză 2 ml soluție de electrolit și se introduc într-un pahar conic de 250 ml, în care se adaugă 100 ml apă distilată, 5 ml soluție tampon și un vîrf de spatulă de amestec de murexid + clorură de sodiu. Dintr-o biuretă de 50 ml se titrează imediat cu soluție 0,05 m de EDTA (complexon III) pînă la trecerea culorii de la galben la violet (roșu-purpuriu).

Calculul rezultatului

$$\text{Nichel} = \frac{V \cdot F \cdot 2,9355}{2} \quad [\text{g/l}]$$

unde:

V este volumul soluției de complexon III cu care s-a titrat, în ml;

F — factorul soluției de complexon III;

2 — volumul soluției de electrolit luat în lucru, în ml.

1 ml complexon III 0,05 m corespunde la $5 \times 0,5871 = 2,9355$ mg Ni.

— Pentru a exprima nichelul ca sulfat de nichel: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, se înmulțește numărul de grame de nichel cu 4,786.

— Pentru a exprima nichelul ca $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, factorul este: 4,05.

— Pentru a exprima în fluoborat, factorul este: 3,79.

— Pentru a exprima în sulfamat, factorul este: 4,27.

Prepararea soluției de complexon III 0,05 m și stabilirea factorului. Se cîntăresc 18,62 g sare disodică a acidului etilendiamino-tetracetic ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) și se dizolvă într-un balon cotate de 1 000 ml, în circa 900 ml apă distilată (pentru ușurarea dizolvării se pot adăuga în balon 3—4 granule de hidroxid de sodiu în stare solidă).

După dizolvarea completă, balonul cotate se completează cu apă distilată pînă la semn.

Pentru stabilirea factorului, se cîntăresc circa 0,1 g oxid de zinc p.a. și se dizolvă în 2 ml acid clorhidric 1 : 1 (volume egale de HCl concentrat și apă distilată). Se adaugă 100 ml apă distilată, 10 ml soluție tampon de $pH=10$ și un vîrf de spatulă de amestec de erio-crom T + clorură de sodiu (ca indicator) și se titrează cu soluția de

complexon III, pînă ce culoarea indicatorului trece de la roșu la albastru.

Factorul soluției de complexon III 0,05 m va fi:

$$F = \frac{a}{4,0685 \cdot 10^{-3} \cdot V} = \frac{246 a}{V}$$

unde:

a este cantitatea exactă de Zn, în g;

V — volumul soluției de complexon cu care s-a titrat, în ml.

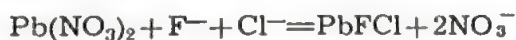
✓ *Prepararea soluției tampon cu $pH=10$.* Într-un balon cotat de 1 000 ml se introduc 70 g clorură de amoniu și 570 ml soluție de amoniac cu $d=0,9$ (aproximativ 25%) și se aduce la semn cu apă distilată.

Prepararea amestecului de murexid + clorură de sodiu. Se cîntărește 1 g murexid și 100 g clorură de sodiu; se introduc într-un mojar și se omogenizează bine prin mojarare.

Prepararea amestecului eriocrom T + clorură de sodiu. 1 g eriocrom și 100 g NaCl se mojarază împreună pentru omogenizare, ca și în cazul murexidului.

IV.1.2. Determinarea fluorului în băile de fluoborat

Principiul metodei. Se precipită fluoclorura de plumb cu azotat de plumb 0,01 m, după care se retitrează excesul de azotat de plumb cu soluție 0,05 m, de complexon III, cînd au loc reacțiile:



Reactivi

- Soluție 0,05 m de NaCl în apă care conține 20% alcool
- Soluție 0,05 m de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- Soluție de 0,05 m de complexon III
- Amestec de xilenoraj + clorură de sodiu.

Modul de lucru. Într-un pahar conic de 300 ml se pipetează 20 ml soluție de electrolit din baia de fluoborat, și se adaugă 100 ml apă distilată. Se aduce la $pH=5,5$ cu urotropină, apoi se adaugă 8 ml din soluția 0,05 m de clorură de sodiu și 15 ml alcool etilic 96%.

Se aduce la fierbere și se adaugă picătură cu picătură din soluția de azotat de plumb 0,05 m, în exces (pînă nu se mai formează precipitat la adăugarea de azotat de plumb). Dacă e cazul se aduce din nou soluția (suspensia) la $pH=5,5$ prin adăugarea de urotropină. Se mai menține la fierbere 1 min, apoi se răcește la temperatura camerei. Se filtrează prin hîrtie uscată bandă albastră și se spală de 3—4 ori cu soluție de NaCl 0,05 m care conține 20% alcool.

În filtrat se titrează excesul de azotat de plumb cu soluție de complexon III 0,05 m, la $pH=5,5-6$ (cu adaos de 1—2 g urotropină), în prezență de amestec de xilenoranj + clorură de sodiu ca indicator, pînă la virajul culorii de la roșu-violet la galben.

Calculul rezultatului

1 ml $Pb(NO_3)_2$ 0,05 m corespunde la 0,9499 mg F^-

$$\text{Fluor} = \frac{0,9499}{20} (V_1 F_1 - V_2 F_2) \text{ [g/l]}$$

unde: V_1 este volumul de azotat de plumb 0,05 m folosit, în ml;

F_1 — factorul soluției de azotat de plumb;

V_2 — volumul soluției de complexon III 0,05 m folosit pentru titrarea excesului de azotat de plumb, în ml;

F_2 — factorul soluției de complexon III.

— Pentru a exprima fluorul sub formă de fluoborat de nichel factorul de transformare este 3,056.

— Pentru a exprima sub formă de acid fluoboric, factorul este 2,31.

Prepararea soluției de clorură de sodiu 0,05 m cu alcool 20%. Se cîntăresc exact 2,4221 g NaCl, uscată prin calcinare la $500^\circ C$ și se introduc în balon cotat de 1 000 ml. Se dizolvă cu soluție de alcool 20% în apă și se aduce la semn cu aceeași soluție.

Prepararea soluției de azotat de plumb 0,05 m. Se cîntăresc exact 16,5615 g azotat de plumb (cu precizie de 0,1 mg) și se dizolvă în apă distilată într-un balon cotat de 1 000 ml, și se aduce la semn. Întrucît azotatul de plumb este fără apă de cristalizare, dacă a fost uscat în prealabil prin calcinare la $250-300^\circ C$ și cîntărirea a fost făcută cu precizie de 0,1 mg, se poate considera factorul soluției preparate egal cu 1,00.

Soluția de complexon III se prepară în modul arătat mai sus (la determinarea nichelului).

Amestecul de xilenoranj + clorură de sodiu se prepară prin mojararea împreună a 1 g xilenoranj și 100 g NaCl.

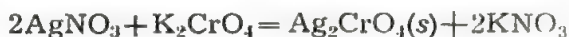
IV.1.3. Determinarea clorului

Ionul clor este prezent atît în băile pe bază de sulfamat, cît și în băile Watts. Determinarea lui se face prin titrare cu soluție de azotat de argint.

Principiul metodei. O soluție neutră sau slab alcalină, conținînd ionul Cl^- , se titrează cu AgNO_3 în prezență de cromat de potasiu (K_2CrO_4). Azotatul de argint reacționează întîi cu ionul Cl^- din soluție, formîndu-se precipitat alb de clorură de argint;



După epuizarea ionului Cl^- din soluție, excesul de AgNO_3 reacționează cu cromatul de potasiu introdus în vasul de titrare, formînd un precipitat roșu-cărămiziu de cromat de argint, exprimat prin reacția:



Reactivi

- Soluție de AgNO_3 0,1 m
- Soluție de K_2CrO_4 saturată
- Soluție de bicarbonat de sodiu (fără ioni Cl^-).

Modul de lucru. Într-un pahar conic de 150 ml se pipetează 1 ml electrolit din baia de electroliză și se adaugă 20 ml apă distilată. Se aduce soluția la $\text{pH}=7$ prin introducerea soluției de bicarbonat de sodiu. Se introduce apoi 2—3 picături din soluția saturată de cromat de potasiu (cu rol de indicator) și se titrează dintr-o biuretă de 25 ml, cu soluție de AgNO_3 0,1 m, pînă la apariția culorii roșu-cărămiziu persistente.

Calculul rezultatului

$$\text{Cl}^- = V \cdot F \cdot 3,5453 \quad [\text{g/l}]$$

unde: V este volumul de soluție de AgNO_3 0,1 m folosit pentru titrare, în ml;

F — factorul soluției de azotat de argint 0,1 m.
1 ml AgNO_3 0,1 m corespunde la 3,5453 mg clor.

— Pentru exprimarea clorului ca clorură de nichel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), factorul de transformare este 6,7.

— Pentru exprimarea clorului ca acid clorhidric, factorul de transformare este 1,028.

Prepararea soluției de AgNO_3 0,1 m. Se cîntăresc în balanța analitică aproximativ 17 g AgNO_3 (cîntărire cu precizie de 0,1 mg)

și se introduce într-un balon cotat de 1 000 ml. Se dizolvă în apă distilată și se aduce la semn, după care se transvazează într-o sticlă brună.

Determinarea factorului. Pentru aceasta se cîntăresc la balanța analitică 0,1—0,12 g NaCl p.a. uscată la 500°C, care se dizolvă în 100 ml apă distilată fiartă și răcită. Apoi se adaugă 1 ml soluție de K_2CrO_4 2% și se titrează cu soluție de azotat de argint 0,1 m pînă la apariția precipitatului roșu-cărămiziu persistent.

1 ml $AgNO_3$ 0,1 m corespunde la 5,8443 mg NaCl

$$F = \frac{a \cdot 1\,000}{5,8443 \cdot V},$$

unde: F este factorul soluției de $AgNO_3$ 0,1 m;

a — cantitatea de NaCl cîntărită și luată în lucru, în g;

V — volumul soluției de $AgNO_3$ 0,1 m cu care s-a titrat, în ml.

Prepararea soluției saturate de cromat de potasiu. Se dizolvă în apă distilată cromat de potasiu pînă la saturație (solubilitatea K_2CrO_4 în apă, la 20°C este de 62,9 g la 100 g apă). La soluția saturată se adaugă 4—5 picături soluție de $AgNO_3$ 0,1 m și se filtrează.

Prepararea soluției de K_2CrO_4 2%. Se cîntărește la balanță analitică 2 g K_2CrO_4 și se dizolvă în 98 ml apă distilată.

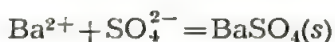
Prepararea soluției de $NaHCO_3$. Aceasta se face prin dizolvarea unui vîrf de spatulă de bicarbonat de sodiu în circa 50 ml apă distilată, liberă de ioni Cl^- . Verificarea prezenței ionilor de clor se face cu o soluție de azotat de argint. În prezența lor apare un precipitat alb de clorură de argint.

IV.1.4. Determinarea sulfatului

Ionul SO_4^{2-} este prezent în băile Watts, însă poate apărea și în băile de sulfamat. Determinarea celorlalți ioni face posibilă aprecierea cantității de sulfat, prin simplă diferență.

În cazul că se urmărește determinarea și a ionului SO_4^{2-} analitic, se folosește următoarea metodă:

Descrierea metodei. O soluție cunoscută de ioni de Ba^{2+} se titrează cu soluția conținînd ioni SO_4^{2-} , în prezență de indicator de adsorbție:



Reactivi

- Soluție de BaCl_2 0,1 m
- Soluție de rodizonat de sodiu 0,25%.

Modul de lucru. Într-un pahar conic de 200 ml se introduc 5 ml soluție de clorură de bariu 0,1 m și se diluează cu 20—25 ml apă distilată.

Din baia de electroliză se pipetează 5 ml soluție de electrolit, într-un balon cotate de 100 ml; se aduce la semn cu apă distilată. Cu soluția din balonul cotate (conținând ionul SO_4^{2-}) se umple biureta de 50 ml.

Se introduc în paharul conic, peste clorura de bariu, 5 picături dintr-o soluție proaspăt preparată de rodizonat de sodiu 0,25% și 1—2 ml alcool. Se titrează cu soluția din biuretă pînă ce culoarea soluției virează de la roșu la galben, dacă soluția este neutră, sau de la roșu la incolor, dacă soluția este acidă.

Calculul rezultatului

1 ml BaCl_2 0,1 m corespunde la 23,34 mg BaSO_4 sau la 9,6 mg SO_4^{2-}

$$\text{SO}_4^{2-} = \frac{V_1 f_1 9,6 V_4}{V_2 V_3} \text{ [g/l]}.$$

unde: V_1 este volumul de soluție de BaCl_2 0,1 m, introdusă în paharul conic (de obicei 5 ml);

f_1 — factorul soluției de BaCl_2 0,1 m;

V_2 — volumul de soluție cu care s-a făcut titrarea, în ml;

V_3 — volumul de soluție de electrolit luat în lucru (de obicei 5 ml);

V_4 — volumul balonului cotate în care s-a introdus soluția de electrolit (de obicei 100 ml).

— Pentru a exprima sulfatul (SO_4^{2-}) ca sulfat de nichel cristalizat factorul de transformare este 2,925.

— Pentru a exprima rezultatul ca sulfat de cobalt cristalizat factorul este 2,93.

— Pentru a exprima rezultatul ca sulfat de cupru cristalizat factorul este 2,596.

— Pentru a exprima rezultatul analizei ca acid sulfuric, factorul este 1,0208.

Prepararea soluției de BaCl_2 0,1 m. Se cîntăresc la balanța analitică 20,827 g clorură de bariu p.a. și se dizolvă în apă distilată într-un balon cotate de 1 000 ml și apoi se aduce la semn cu apă distilată.

Dacă substanța este pură și a fost uscată prin calcinare la 500—600°C, iar cîntărirea s-a făcut exact cu precizie de 0,1 mg, se poate considera factorul soluției egal cu 1,00.

Pentru stabilirea exactă a factorului se utilizează metoda gravimetrică, în modul următor: din soluția de clorură de bariu se ia un anumit volum (5—10 ml) și, într-un pahar se diluează la 100—150 ml. Se acidulează slab cu HCl diluat (sau 4—5 picături HCl conc.). Se aduce soluția la fierbere, se adaugă peste ea, în picături, acid sulfuric 1N, în mic exces. Se mai lasă pe baia de apă 2—3 ore, apoi se filtrează prin hîrtie bandă albastră. Precipitatul de BaSO₄ se spală în pahar de 4—5 ori, prin decantare, cu apă fierbinte acidulată cu 3—4 picături de H₂SO₄ 0,1 N și se aduce pe filtru. Se spală în continuare de 3—4 ori cu apă, după care, precipitatul încă umed, se aduce într-un creuzet, se arde hîrtia și apoi se calcinează la 600—700°C. Factorul se determină cu formula:

$$F = \frac{a \cdot 1\,000}{V \cdot 23,342}$$

unde: *a* este cantitatea de BaSO₄ obținută în urma calcinării, în g;
V — volumul soluției de BaCl₂ 0,1 m luat în lucru, în ml.

Prepararea soluției de rodizonat de sodiu 0,25%. Se cîntăresc 0,25 g substanță solidă de rodizonat de sodiu (Na₂C₆O₆) și se dizolvă în 100 ml apă. Soluția nu se poate păstra timp îndelungat.

IV.1.5. Determinarea acidului boric

Acidul boric este prezent în toate băile de depunere electrolitică a nichelului, avînd rol de donor de protoni îndeosebi în spațiul catodic, unde frînează creșterea pH-ului, așa cum s-a arătat în cap. I.

Din acest considerent este necesar ca cel puțin la 15 zile să fie determinat conținutul în acid boric al băii de electroliză.

Principiul metodei. Acidul boric fiind un acid slab și puțin solubil, nu poate fi determinat prin titrare obișnuită acidobazică. Pentru a face posibilă titrarea directă cu soluție de hidroxid de sodiu, acidul boric este „întărit” prin complexare cu un compus organic ce conține grupe —OH, în general cu un poliol. Se folosește îndeosebi glicerina, care complexează două din grupările —OH ale H₃BO₃, rămînînd liberă doar una, care poate fi tratată cu o bază tare



Reactivi necesari:

- Soluție de hidroxid de sodiu 0,1 n
- Soluție de citrat de sodiu + glicerină.

Modul de lucru. Într-un pahar conic de 150 ml se pipetează 1 ml din soluția de electrolit, se adaugă 25 ml soluție de citrat de sodiu + glicerină. Amestecul se titrează, din biureta de 25 ml, cu soluție de NaOH 0,1 N.

Calculul rezultatului

1 ml soluție de NaOH 0,1 N corespunde la 6,187 mg acid boric.

$$H_3BO_3 = V \cdot F \cdot 6,184 \text{ [g/l]}$$

unde: V este volumul soluției de NaOH 0,1 N folosit la titrare, în ml;

F — factorul soluției de NaOH 0,1 N.

Prepararea soluției de NaOH 0,1 N. Soluția de NaOH 0,1 N conține 4 g/l NaOH. Pentru prepararea soluției se cîntăresc 4,5 g granule de NaOH p.a. care se spală repede în puțină apă distilată, agitînd bine, pentru îndepărtarea stratului superficial de Na_2CO_3 . Granulele spălate în acest mod sînt dizolvate apoi în apă distilată și soluția se aduce la semn într-un balon cotat de 1 000 ml.

Stabilirea factorului. Se cîntăresc la balanța analitică 0,2—0,25 g acid oxalic cristalizat cu două molecule de apă cu precizie de 0,1 mg, care se dizolvă apoi într-un pahar conic cu apă distilată. Se adaugă 2—3 picături dintr-o soluție alcoolică 0,1% de fenolftaleină (indicator). Dintr-o biuretă de 25 ml se titrează cu soluție de NaOH 0,1 N preparată ca mai sus.

1 ml NaOH 0,1 N corespunde la 6,3033 mg acid oxalic.

$$F = \frac{a \cdot 1\,000}{v \cdot 6,3053}$$

unde: F este factorul soluției de NaOH 0,1 N;

a — cantitatea de acid oxalic cîntărit, în g;

V — volumul de soluție de NaOH 0,1 N cu care s-a titrat soluția de acid oxalic, în ml.

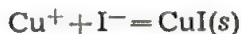
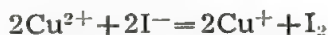
✓ **Prepararea soluției de citrat de sodiu + glicerină.** Se cîntăresc 60 g citrat de sodiu și se amestecă cu 600 ml glicerină și 2 g fenolftaleină, apoi se introduce amestecul în balon cotat de 1 000 ml și se aduce la semn cu apă distilată.

În afară de componenții cu rol pozitiv, în baia de electroliză, așa cum s-a arătat, pot apărea componenți sub formă de impurități, care pot cauza defecte ale depunerii metalice.

În cazul băilor pentru depunerea electrolitică a nichelului este indicat ca din cînd în cînd să se determine analitic cantitatea de impurități din baie, îndeosebi conținutul în cupru și fier. În cele ce urmează se dă metoda de analiză pentru cupru și fier.

VI.1.6. Determinarea cuprului ca impuritate

Principiul metodei. Ionii cuprici Cu^{2+} , sînt reduși la ioni cuproși Cu^+ , cu ioduri. În prezența unui exces de ioni de iod, ionii cuproși precipită sub formă de iodură cuproasă:



Iodul pus în libertate în reacția de reducere a ionilor cuprici se titrează cu o soluție de tiosulfat în prezență de amidon ca indicator:



Reactivi necesari:

- soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,005 m;
- soluție saturată de iodură de potasiu liberă de iodat;
- soluție de amidon 0,5%;
- soluție de sulfocianură de potasiu sau de sodiu 0,1 m.

Modul de lucru. Într-un pahar conic de 200 ml se pipetează 25 ml soluție de electrolit, se adaugă un vîrf de spatulă de fluorură de amoniu sau de sodiu solidă, care are rolul de a complexa fierul (III) eventual prezent în soluția de electrolit. După ce s-a dizolvat fluorura, se adaugă 0,1 g biftalat de potasiu solid, care are rolul de a menține pH-ul soluției sub 5,5 în tot timpul analizei. Cînd și biftalatul s-a dizolvat se adaugă KI în exces (2—3 ml soluție saturată), 1 ml soluție de amidon 0,5%, apoi se titrează cu soluție de tiosulfat 0,005 N, dintr-o biruetă de 25 ml. Spre sfîrșitul titrării se introduc 10 ml din soluția de sulfocianură 0,1 N care are rolul de a face mai netă virarea indicatorului. Titrarea se consideră terminată cînd decolorarea se menține circa 10 min.

Calculul rezultatului

1 ml soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,005 m corespunde la 0,31773 mg cupru.

$$\text{Cu} = \frac{V \cdot F \cdot 0,31773}{25} \quad [\text{g/l}]$$

unde: V este volumul soluției de tiosulfat cu care s-a titrat, în ml;

F — factorul soluției de tiosulfat.

25 — cantitatea de soluție de electrolit luat în lucru, în ml.

Prepararea soluției de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,005 m. Se cîntăresc la balanța analitică circa 1,25 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ și se introduc într-un balon

cotat de 1 000 ml. Se mai adaugă 10 ml alcool amilic și se aduce la semn cu apă distilată, fiartă în prealabil timp de o oră. Alcoolul amilic dă stabilitate soluției.

Stabilirea factorului. Aceasta se face după 2—3 zile de la prepararea soluției. Se cântăresc 0,004—0,005 g $K_2Cr_2O_7$ p.a. la balanța analitică și se dizolvă în circa 2 ml apă distilată, într-un pahar conic. Se adaugă 1—2 ml soluție saturată de KI liberă de iodat, 1 ml HCl concentrat, 2—3 ml glicerină și se titrează cu soluție de tiosulfat pînă apare culoarea galben-pai, cînd se introduce circa 1 ml soluție amidon 0,5%, apoi se continuă titrarea pînă în decolorare completă.

$$F = \frac{a \cdot 1\,000}{V \cdot 0,354}$$

unde: F este factorul soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,005 m;

a — cantitatea de bicromat cîntărită, în g;

V — volumul soluției de tiosulfat 0,005 m cu care s-a titrat.

Prepararea soluției saturate de iodură de potasiu. Solubilitatea KI în apă la 20°C este de 144 g iodură la 100 g apă. Soluția se face cu apă distilată.

Prepararea soluției de amidon 0,5%. Se majorează 0,5 g amidon solubil cu 5 ml apă distilată. Suspensia obținută se toarnă cu grijă în 100 ml apă distilată adusă la fierbere. Se continuă fierberea pînă se obține o soluție transparentă. După răcire se transvazează într-un flacon cu dop rotat, transparent. Se poate păstra cîteva zile.

Prepararea soluției de NaSCN 0,1 N. Se dizolvă 8,108 g tiocianură de sodiu în apă distilată și se aduce soluția la 1 000 ml.

IV.1.7. Determinarea fierului ca impuritate

Principiul metodei. În mediu acid permanganatul de potasiu oxidează fierul bivalent la fier trivalent. Reacția care are loc se exprimă prin ecuația



Reactivi necesari:

- Soluție de $KMnO_4$ 0,1 N
- Soluția Zimmermann-Reinhardt
- Soluția de $SnCl_2$
- Soluția de amoniac
- Acid azotic concentrat
- Acid clorhidric concentrat.

Modul de lucru. Se pipetează 25 ml soluția de electrolit din baia de electroliză, într-un pahar conic de 200 ml. Se adaugă 5 picături de acid azotic concentrat și se încălzește pînă aproape de fierbere. Se diluează cu 50 ml apă distilată și se adaugă soluție concentrată (30%) de amoniac pînă la dizolvarea completă a Ni(OH)_2 (aparitia unei colorații albastru intens). Precipitatul de Fe(OH)_3 se separă prin filtrare. Precipitatul se spală bine pe hîrtie de filtru cu soluție de amoniac, apoi cu apă distilată. Precipitatul spălat se dizolvă apoi în 5 ml acid clorhidric concentrat, într-un alt pahar conic. Acestuia i se adaugă 20 ml apă distilată și se încălzește pînă la fierbere. Se adaugă apoi, picătură cu picătură, soluție de clorură stanoasă pentru reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+} , pînă la decolorarea soluției galbene. Peste soluția decolorată se toarnă 25 ml soluție Zimmermann-Reinhardt și apoi se titrează încet cu soluție de KMnO_4 0,1 N dintr-o biruetă de 25 ml.

Calculul rezultatului

1 ml soluție de KMnO_4 0,1 N corespunde la 5,5846 mg Fe.

Rezultatul se calculează cu formula:

$$\text{Fe} = \frac{V \cdot F \cdot 5,5846}{25} \text{ [g/l]}$$

unde: V este volumul soluției de KMnO_4 0,1 N cu care s-a titrat, în ml;

F — factorul soluției de KMnO_4 0,1 N.

Numitorul (25) reprezintă volumul soluției de electrolit luată în lucru, în ml.

Prepararea soluției de KMnO_4 0,1 N. Se cîntăresc circa 3,2 g permanganat de potasiu și se dizolvă într-un litru de apă distilată. Soluția se menține pe baia de apă în fierbere timp de o oră, apoi se lasă să se răcească și se filtrează prin sticlă poroasă (creuzet filtrant G_3 sau G_4) sau printr-un strat de azbest sau vată de sticlă, pentru îndepărtarea MnO_2 eventual format.

Stabilirea factorului. Se cîntăresc exact (la balanța analitică) 0,2 g acid oxalic și se dizolvă în 25—30 ml apă distilată. Se adaugă 15 ml acid sulfuric 17% (4 N) și se încălzește la 75—80°C, apoi se titrează cu soluția de KMnO_4 0,1 N.

1 ml soluție de KMnO_4 0,1 N corespunde la 6,3033 mg acid oxalic.

$$F = \frac{a \cdot 1\,000}{V \cdot 6,3035}$$

unde: F este factorul soluției de KMnO_4 0,1 N;

a — cantitatea de acid oxalic, în g;

V — volumul de soluție de KMnO_4 0,1 N cu care s-a titrat, în ml.

Prepararea soluției Zimmermann-Reinhardt. Se cântăresc 70 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și se dizolvă în 500 ml apă distilată. Se adaugă picătură cu picătură 125 ml H_2SO_4 ($d=1,84$) și 125 ml H_3PO_4 de concentrație 85%, apoi se completează cu apă distilată până la 1 000 ml.

Prepararea soluției de SnCl_2 . Se dizolvă 125 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în 100 ml HCl concentrat. Se aduce la 1 000 ml cu apă distilată și se mai adaugă 10 g staniu metalic.

IV.1.8. Determinarea electrogravimetrică a nichelului

O altă metodă pentru determinarea nichelului, care necesită mai puțini reactivi, constă în depunerea lui totală dintr-o cantitate dată de electrolit.

Modul de lucru. Într-un vas potrivit se introduc 25 ml soluție de electrolit din baie, se adaugă 5 g sulfat de amoniu și 25 ml soluție concentrată de amoniac și se diluează cu apă distilată până la 200 ml. Soluția obținută se supune la electroliză folosind catod de cupru pur, bine curățat, uscat și cântărit exact și anod de platină, până la decolorare completă (circa o oră dacă se lucrează cu densitate de curent de 2 A/dm^2 , și câteva ore dacă se lucrează cu $0,5 \text{ A/dm}^2$). După decolorare se controlează dacă mai există ioni de Ni^{2+} în soluție cu ajutorul unei hirtii de filtru umectată cu o soluție alcoolică 1% de dimetilglioximă. Dacă hîrtia se colorează înseamnă că mai sînt ioni de nichel și se continuă electroliza.

Cînd tot nichelul din soluție a fost depus pe catod, acesta se scoate, se spală cu apă distilată, apoi cu acetonă sau cu alcool, se usucă și se cântărește.

Calculul rezultatului

$$\text{Ni} = \frac{(G_2 - G_1) 1\,000}{25} \text{ [g/l]}$$

unde: G_1 este greutatea catodului inițial, în g;

G_2 — greutatea catodului după electroliză, în g.

IV.1.9. Determinarea tensiunii superficiale a soluției de electrolit

În băile galvanice pentru acoperiri decorativ-protectoare se adaugă tot felul de agenți de adaos, în special agenți de luciu. Datorită faptului că depunerea metalică se realizează în straturi

relativ groase, în băile pentru depuneri galvanoplastice, singurul agent de adaos care este admis este agentul de umectare, agent care modifică tensiunea superficială a soluției de electrolit. Asemenea agent poate fi un derivat sulfonat sau lauril-sulfat de sodiu.

Cantitatea de agent de umectare nu trebuie, însă să depășească o anumită valoare, pentru că apare fenomenul de „pitting” (depozit cu adâncituri).

Cel mai simplu și mai eficace control al cantității de agent de umectare este determinarea tensiunii superficiale a soluției, care trebuie să fie în jur de 30 dyn/cm și în orice caz să nu depășească 40 dyn/cm.

Determinarea se face prin metoda stalagmometrică, conform STAS 6118-59.

Principiul metodei. Metoda are la bază egalitatea care există între greutatea unei picături de lichid, $G=mg$ și suma tensiunilor superficiale de-a lungul conturului orificiului prin care iese picătura, în momentul desprinderii ei de stalagmometru: $F=2\pi r\sigma$

adică $G=F$ respectiv:

$$mg=2\pi r\sigma$$

de unde:

$$\sigma = \frac{mg}{2\pi r}$$

Întrucît stabilirea exactă a masei picăturii, precum și a razei orificiului prezintă dificultăți, se folosește metoda comparației.

Modul de lucru. În stalagmometrul bine spălat și uscat se introduce, prin aspirare, soluția de electrolit și se lasă să se scurgă volumul cuprins între reperele stalagmometrului, picătură cu picătură, numărînd picăturile. Fie n numărul de picături.

Stalagmometrul se spală bine cu apă distilată, apoi cu apă bidistilată; în el se introduce apă bidistilată pînă la același reper la care a fost și soluția de electrolit. Se lasă să se scurgă picătură cu picătură, numărînd. Fie n' numărul de picături de apă bidistilată.

Se calculează tensiunea superficială a soluției de electrolit cu formula:

$$\sigma = \sigma' \frac{n'\rho}{n\rho'}$$

unde: σ este tensiunea superficială a soluției de electrolit, în dyn/cm;

$\sigma' = 72,8$ dyn/cm — tensiunea superficială a apei;

n' — numărul de picături de apă;

n	—	numărul de picături de soluție de electrolit;
ρ	—	densitatea soluției de electrolit;
$\rho' = 1 \text{ g/cm}^3$	—	densitatea apei bidistilate.

În lipsa stalagmometrului se poate folosi o pipetă gradată de 2 ml, cu condiția să se ia de fiecare dată același volum de lichid (2 ml) și să se lase să se scurgă, din pipeta perfect verticală, picătură cu picătură.

IV.1.10. Determinarea densității soluției de electrolit

Din cele de mai sus rezultă necesitatea determinării densității soluției de electrolit, care este utilă și în alte scopuri.

Cel mai simplu mod de determinare este cu densimetrul, în-deosebi dacă se dispune de densimetru care indică miimea de unitate.

Pentru determinări mai exacte se utilizează metoda determinării densității cu picnometrul.

Modul de lucru. Se cântărește picnometrul gol și se notează masa m_1 . Se umple picnometrul cu apă distilată până la reper, se cântărește și se notează masa m_2 .

Se golește de apa distilată, se usucă și se umple picnometrul cu soluție de electrolit, până la reper, se cântărește și se notează masa m_3 .

Se calculează densitatea relativă a soluției de electrolit după formula

$$\rho = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1}$$

(Toate cântăririle se fac la balanța analitică).

O altă modalitate expeditivă de determinare a masei specifice constă în cântărirea exactă a unui volum de 25—50 ml soluție de electrolit și făcând raportul

$$\gamma = \frac{\text{masa (g, cîntărită)}}{\text{volum (ml, soluție)}} \text{ [g/ml]}$$

IV.2. Băile de codepunere a aliajelor nichel-cobalt

Depunerile obținute prin codepunerea electrolică a nichelului și cobaltului prezintă câteva proprietăți deosebite ca: duritate mare, rezistență mare la coroziune, structură foarte fină etc.

Ținând cont de condițiile de electroliză, există pericolul depunerii cobaltului în cantitate mai mare decât cea dorită, fapt ce duce pe de o parte la alterarea calității depunerii, iar pe de altă parte la modificarea conținutului în ioni de Co^{2+} a băii.

Duritatea optimă a depunerii este la un conținut de 25% cobalt.

Pentru a obține asemenea depuneri trebuie reținut că viteza de depunere a cobaltului crește cu concentrația ionilor de Co^{2+} din soluție, cu creșterea pH-ului băii și cu creșterea densității de curent și scade cu temperatura.

Dintre acești parametri, cel care trebuie urmărit permanent și menținut la valoarea optimă este conținutul în ioni de Co^{2+} al băii, ceilalți fiind menținuți la valori care să asigure depuneri corespunzătoare din punct de vedere al structurii cristaline.

Soluția de electrolit pentru codepunerea nichelului și cobaltului conține aceiași componenți ca și baia pentru depunerea nichelului, avînd în plus ionii de cobalt. În consecință, toate analizele descrise pentru băile de depunere a nichelului sînt aplicabile și în acest caz. În plus se va determina cobaltul.

IV.2.1. Determinarea cobaltului

Principiul metodei. Se dozează nichelul gravimetric și cobaltul volumetric, din aceeași probă.

Reactivi necesari:

- Soluție apoasă de complexon III 0,05 m
- Soluție tampon de $\text{pH}=10$
- Amestec de murexid + clorură de sodiu
- Soluție alcoolică de dimetil — glioximă 1%.

Modul de lucru. Într-un pahar conic de laborator se pipetează 2 ml soluție de electrolit, din baia de electroliză. Se diluează cu 200 ml apă distilată și se aduce cu amoniac diluat la $\text{pH}=6,5$. Se aduce la fierbere și apoi se adaugă în exces soluție alcoolică de dimetil-glioximă 1%. Excesul de reactiv (dimetil-glioximă) trebuie să fie de circa cinci ori mai mare decât cantitatea teoretic necesară. Se adaugă apoi, în picături, amoniac diluat, pînă se simte un slab miros de amoniac. În timpul adăugării amoniacului se separă precipitatul roșu de nichel-dimetil-glioximă. Se filtrează imediat, fierbinte, pe creuzet filtrant, într-un pahar conic de 300 ml, curat. Dacă nu se poate efectua filtrarea imediat, proba se poate păstra la loc cald 1—2 ore. În acest interval de timp trebuie efectuată

filtrarea. Precipitatul se spală cu apă distilată caldă (70—80°C). Precipitatul de pe filtru se usucă apoi la 110—120°C, se cîntărește și se calculează nichelul:

$$\text{Ni} = \frac{1000 \cdot A}{2} \cdot 0,2032 \text{ [g/l]}$$

unde: A este cantitatea de precipitat uscat de nichel-dimetil-glioximă.

Filtratul colectat în paharul conic se titrează cu soluție de complexon III 0,05 m, în prezență de amestec murexid+clorură de sodiu, ca indicator. După introducerea indicatorului, se adaugă soluție tampon de $\text{pH}=10$ pînă la colorarea soluției în galben, apoi se începe titrarea cu soluție de complexon. Dacă în timpul titrării, culoarea trece la portocaliu, datorită scăderii pH -ului, se adaugă din nou amoniac, în picături, pînă ce revine la galben. Titrarea se termină în momentul trecerii culorii în violet.

Calculul rezultatului

1 ml soluție de complex III 0,05 m corespunde la 2,4465 mg Co.

$$\text{Co} = \frac{V \cdot f \cdot 2,4465}{2} \text{ [g/l]}$$

unde: V este volumul de soluție de complexon III 0,05 m cu care s-a titrat, în ml;

f — factorul soluției de complexon III.

Pentru a exprima cobaltul sub formă de sulfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), factorul de transformare este 4,769, iar pentru exprimarea ca sulfamat [$\text{Co}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$], factorul este 4,527.

Prepararea soluțiilor. Soluțiile de complexon III 0,05 m, tampon de $\text{pH}=10$ și amestecul murexid+clorură de sodiu se prepară în modul descris la analiza băilor pentru depunerea nichelului.

Prepararea soluției alcoolice de dimetil-glioximă 1%. Aceasta se prepară prin dizolvarea de dimetil-glioximă în alcool etilic pur, în proporție de 1 g dimetil-glioximă la 125 ml alcool.

IV.3. Băile de depunere a cuprului

În băile de depunere electrolitică a cuprului va trebui determinat cuprul și aciditatea în cazul băilor acide (pe bază de sulfat de cupru).

IV.3.1. Determinarea cuprului

Determinarea cuprului se face în modul descris pentru determinarea cuprului ca impuritate în băile de depunere a nichelului, cu mențiunea că, dată fiind concentrația mai mare a cuprului în baia de cuprare, pentru analiză nu se vor lua 25 ml soluție de electrolit, ci maximum 5 ml, iar calculul se face cu formula:

$$Cu = \frac{V \cdot f \cdot 0,31775}{5} \text{ [g/l]}$$

unde: V este volumul soluției de tiosulfat cu care s-a titrat;

f — factorul soluției de tiosulfat;

5 — numărul de mililitri de soluție luați în lucru.

O altă observație de care se ține seama este că se poate utiliza soluție de tiosulfat 0,05 m în loc de 0,005 m, dată fiind concentrația mai mare a cuprului. În acest caz, în formula de calcul, factorul de transformare va fi 3,1775 în loc de 0,31775. De asemenea, pentru prepararea soluției de tiosulfat se vor cântări 12,5 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ în loc de 1,25 g. În rest se procedează identic.

Pentru a exprima cuprul ca $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, cantitatea de cupru determinată ca mai înainte, exprimată în grame cupru la litru se va înmulți cu factorul 3,93.

IV.3.2. Determinarea acidului sulfuric

Într-un pahar conic se pipetează din baia de electroliză 10 ml soluție de electrolit; se diluează cu circa 150 ml apă distilată și se titrează cu soluție de NaOH 0,1 N, în prezență de metiloranj, (3—4 picături) până virează culoarea de la roz la galben-verzui.

1 ml NaOH 0,1 N corespunde la 4,90 mg acid sulfuric. Conținutul în acid sulfuric al băii va fi:

$$H_2SO_4 = \frac{V \cdot f \cdot 4,9}{10} \text{ [g/l]}$$

unde: V este volumul soluției de NaOH 0,1 N cu care s-a titrat, în ml;

f — factorul soluției de NaOH 0,1 N;

4,9 — factorul de transformare, iar 10 reprezintă volumul de soluție de electrolit luat în lucru, în ml.

Întrucât băile de cuprare pe bază de sulfat de cupru și acid sulfuric sînt mult utilizate, prezentăm o metodă rapidă de determinare a sumei $CuSO_4 \cdot 5H_2O + H_2SO_4$, în funcție de densitatea soluției.

În tabelul 12 este dată suma acid+sulfat în funcție de densitatea soluției de electrolit.

Pentru ușurință se poate trasa diagrama: suma acid+sulfat în funcție de densitatea soluției. Pentru utilizarea acestei diagrame este suficient să se determine densitatea soluției cu densimetrul.

Tabelul 12

Conținutul în sulfat și acid sulfuric al electroliților de cuprare în funcție de densitate, la 25°C

Densitatea	Conținutul total de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} +$ $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{g/l}$	Densitatea	Conținutul total de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} +$ $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{g/l}$
1,18	133	1,16	268
1,09	150	1,17	286
1,10	166	1,18	303
1,11	183	1,19	321
1,12	200	1,20	339
1,13	217	1,21	357
1,14	234	1,22	375
1,15	251	1,23	393

Se stabilește deci suma acid sulfuric+sulfat de cupru, pe baza tabelului sau a diagramei. Se face apoi o titrare cu NaOH 0,1 N pentru determinarea acidului sulfuric, în modul arătat mai înainte, iar acidul găsit se scade din suma acid+sulfat.

Băile cianurice de depunere a cuprului au următorii constituenți principali:

- cianură dublă de cupru și metal alcalin;
- cianură alcalină în exces (cianură liberă);
- un carbonat alcalin.

În aceste băi trebuie determinat cuprul, cianura liberă și carbonatul.

IV.3.3. Determinarea cuprului din băi cianurice

Pentru determinarea cuprului se distruge întâi cianura, aducându-se în același timp cuprul sub formă de sulfat, după care are loc determinarea în modul descris la băile de depunere a nichelului.

Reactivi necesari:

- Soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,05 m
- Soluție saturată de KI, liberă de iodat
- Soluție de amidon 0,5%
- Soluție de KSCN sau NaSCN 0,1 N

- Acid sulfuric concentrat
- Acid azotic concentrat.

Modul de lucru. Într-un pahar conic de 250 ml se introduc 5 ml soluție de electrolit din baie. Se duce paharul cu electrolit sub o nișă bine ventilată și se adaugă apoi 5 ml acid sulfuric concentrat și 1 ml acid azotic concentrat. Are loc distrugerea cianurilor cu degajare de vapori toxici. Se încălzește pînă la apariția unor vapori albi de anhidridă sulfurică, apoi se adaugă 100 ml apă distilată. În această fază, cuprul se găsește în soluție ca sulfat. Determinarea lui în continuare se face în modul următor: se adaugă un vîrf de spatulă de fluorură de amoniu sau de sodiu solidă, 0,1 g biftalat de potasiu solid și apoi soluție saturată de iodură de potasiu în exces. Se titrează iodul pus în libertate, în prezență de 1 ml soluție de amidon 0,5% cu soluție de tiosulfat 0,05 m.

1 ml soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,05 m corespunde la 3,1773 mg cupru.

Calculul rezultatului

$$\text{Cu} = \frac{V \cdot f \cdot 3,1773}{5} \text{ [g/l]}$$

unde: V este volumul soluției de tiosulfat, 0,05 m cu care s-a titrat, în ml;

f — factorul soluției de tiosulfat.

— Cupru exprimat ca cianură de cupru:

$$\text{CuCN} = \frac{V \cdot f \cdot 3,1773}{5} \cdot 1,41 \text{ [g/l]}$$

— Cupru exprimat ca cianură dublă de cupru și sodiu

$$\text{CuNa}(\text{CN})_2 = \frac{V \cdot f \cdot 3,1773}{5} \cdot 2,18 \text{ [g/l]}$$

— Cupru exprimat ca cianură dublă de cupru și potasiu

$$\text{CuK}(\text{CN})_2 = \frac{V \cdot f \cdot 3,1773}{5} \cdot 2,43 \text{ [g/l]}$$

Prepararea soluțiilor necesare se face în modul descris la analiza băilor de depunere a nichelului, cu mențiunea că se cîntăresc 12,5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ în loc de 1,25 g, iar la calculul factorului se ia 3,54 în loc de 0,354 la numitor.

IV.3.4. Determinarea cianurii libere

Se bazează pe formarea cianurii duble de argint și metal alcalin, în prezența ionului Ag^+ .

Reactivi necesari:

- Soluție de AgNO_3 0,1 N
- Soluție de KI 10%₀
- Soluție apoasă de metiloranj 0,1%₀.

Modul de lucru. Se pipetează 10 ml soluție de electroliit într-un pahar conic de 250 ml. Se adaugă 100 ml apă distilată, apoi 5 ml soluție de iodură de potasiu 10%₀ și se titrează cu soluție de azotat de argint 0,1 N dintr-o biuretă de 25 ml, pînă apare o turbureală galbenă persistentă.

Calculul rezultatului

$$\text{NaCN} = \frac{9,8 \cdot V \cdot f}{10} \cdot [\text{g/l}]$$

$$\text{KCN} = \frac{13,0 V \cdot f}{10} [\text{g/l}]$$

unde: V este volumul de soluție de AgNO_3 0,1 N cu care s-a titrat, în ml;

f — factorul soluției de azotat de argint 0,1 N.

Factorii 9,8 și respectiv 13,0 reprezintă corespondența între soluția de azotat de argint și cianura de sodiu, respectiv de potasiu: 1 ml AgNO_3 1 N corespunde la 9,8 mg NaCN și respectiv la 13,0 mg KCN.

Numitorul reprezintă numărul de mililitri de soluție de electrolit luați în lucru.

Pentru prepararea soluției de azotat de argint 0,1 N și stabilirea factorului soluției, vezi analiza băilor de depunere electrolică a nichelului.

Pentru prepararea soluției de metiloranj 0,1%₀ se cîntăresc 0,1 g substanță solidă pentru 100 ml apă distilată.

Pentru prepararea soluției de KI 10%₀ se cîntăresc 50 g iodură de potasiu pentru 500 g soluție și se dizolvă apă distilată.

IV.3.5. Determinarea carbonatului alcalin

Determinarea carbonatului alcalin, se bazează pe reacția dintre CO_3^{2-} și Ba^{2+} și atacul BaCO_3 format, cu acid clorhidric.

Reactivi necesari:

- Soluție de HCl 1 N
- Soluție de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 10% sau BaCl_2 30%
- Soluție de metiloranj 0,1%₀.

Modul de lucru. Într-un pahar conic de 250 ml se pipetează 10 ml soluție de electrolit și se adaugă 100 ml apă distilată. Se adaugă apoi în exces soluție de azotat de bariu 10% sau de clorură de bariu 30%. Se filtrează; în filtrat se controlează dacă mai precipită BaCO_3 prin adăugare de azotat sau clorură de bariu.

Precipitatul de pe filtru se spală cu apă distilată caldă. Se trece apoi precipitatul împreună cu hirtia de filtru într-un pahar curat, se adaugă 10—20 ml apă distilată și 4—5 picături de metiloranj. Se titrează cu acid clorhidric 1 N pînă indicatorul devine roz.

1 ml HCl 1 N corespunde la 53 mg Na_2CO_3 sau la 69 mg K_2CO_3 .

Calculul rezultatului

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{V \cdot f \cdot 53}{10} [\text{g/l}]$$

$$\text{K}_2\text{CO}_3 = \frac{V \cdot f \cdot 69}{10} [\text{g/l}]$$

unde: V este volumul de acid clorhidric 1 N folosit la fierbere, în ml;

f — factorul soluției de acid clorhidric 1 N.

Numărul 10 de la numitor se referă la cantitatea de electrolit luat în lucru, în mililitri.

Prepararea soluției de HCl 1 N. Această soluție se găsește în comerț și este preferabil să se procure ca atare, pentru că stabilirea titrului cu carbonat de sodiu obținut din oxalat este dificilă.

Prepararea soluției de azotat de bariu 10%, sau a soluției de clorură de bariu 30%. Se cîntăresc 100 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ sau respectiv 300 g BaCl_2 pentru 1 000 g soluție și se dizolvă în apă distilată, completîndu-se pînă la 1 000 ml.

IV.4. Băile pentru depunerea electrolitică a cromului

În soluțiile de electroliti din băile de cromare se determină analitic cromul hexavalent, cromul trivalent, acidul sulfuric și fierul.

Conținutul în CrO_3 și acid sulfuric trebuie menținut cît mai constant și aceasta se realizează prin introducerea periodică a unor noi cantități din aceste substanțe. Cantitățile necesare de adăugat se stabilesc pe baza rezultatului analizelor. Nu trebuie uitat că anhidrida cromică trebuie adăugată zilnic, ceea ce implică analiza zilnică. În acest caz metodele rapide sînt de mare folos.

Acidul sulfuric se adaugă la intervale mai mari, dar ridică alte probleme. Astfel, după introducerea cantității de H_2SO_4 stabilită analitic, baia trebuie agitată intens și apoi lăsată un timp pentru decantare. Din acest motiv, acidul sulfuric se introduce de obicei în timpul pauzelor de lucru.

În cazul unui exces de acid sulfuric, stabilit tot prin analiză, se introduce în baie, sub agitare, cromat de bariu sau hidroxid de bariu, sau carbonat de bariu proaspăt preparat, în cantități stabilite prin calcul, apoi baia se încălzește la 50—60°C. Se lasă apoi să decanteze 24 ore, timp în care sulfatul de bariu format (insolubil) se depune la fundul băii. Cantitățile necesare sînt: 2,6 g $BaCrO_4$, sau 3,2 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, sau 2 g $BaCO_3$, pentru 1 g H_2SO_4 necesar a fi îndepărtat.

Întrucît depunerea cromului se realizează la temperaturi relativ ridicate, are loc evaporarea unei cantități de apă din soluția de electrolit. Pentru completare se adaugă apă deionizată în așa fel încît să se mențină nivelul în baia de electroliză. (Acest lucru se face la circa 3 ore.) Cel mai indicat este în acest scop să se folosească cu prioritate apă de spălare din baia de recuperare a CrO_3 și numai în lipsa acesteia să se folosească apă deionizată ca atare.

IV.4.1. Determinarea conținutului de anhidridă cromică (crom hexavalent)

Pentru determinare, o primă indicație este furnizată prin măsurarea densității soluției de electrolit. În tabelul 13 este dată corespondența între conținutul în anhidridă cromică și greutatea speci-

Tabelul 13

Conținutul în anhidridă cromică a electrolitelor de cromare, în funcție de greutatea specifică a soluției la 20°C

Greutatea specifică	Conținutul în CrO_3 /g/l	Greutatea specifică	Conținutul în CrO_3 /g/l	Greutatea specifică	Conținutul în CrO_3 /g/l
1,01	15	1,13	185	1,25	360
1,02	29	1,14	200	1,26	375
1,03	43	1,15	215	1,27	390
1,04	57	1,16	229	1,28	405
1,05	71	1,17	243	1,29	422
1,06	85	1,18	257	1,30	438
1,07	100	1,19	272	1,31	455
1,08	114	1,20	286	1,32	468
1,09	124	1,21	300	1,33	475
1,10	143	1,22	316	1,34	500
1,11	157	1,23	330	1,35	515
1,12	171	1,24	345		

fică, iar în fig. 31 este prezentată nomograma pentru stabilirea cantității de anhidridă cromică în electrolit în funcție de temperatură și greutatea specifică a soluției.

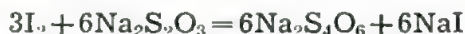
În continuare se dau indicații pentru utilizarea nomogramei. Se unesc cu o linie dreaptă punctele care reprezintă valoarea greutății specifice determinate și valoarea temperaturii băii de electroliză. La intersecția liniei drepte cu scala mediană, se citește conținutul în CrO_3 , în g/l. Rezultatele obținute prin folosirea tabelului și a nomogramei sînt destul de precise în cazul cînd din baia de electroliză lipsește fierul și cromul trivalent.

IV.4.2. Determinarea conținutului de crom hexavalent

Principiul metodei. În mediu acid, cromul hexavalent este redus la crom trivalent, cu iodură de potasiu:



Iodul pus în libertate este titrat cu tiosulfat de sodiu:



Reactivi necesari:

- Soluție de tiosulfat de sodiu 0,05 m
- Soluție de iodură de potasiu 10%, liberă de iodat
- Soluție de amidon 0,5%.

Modul de lucru. Într-un balon cotat de 500 ml se pipetează 10 ml soluție de electrolit din baia de electroliză și se aduce la semn cu apă distilată. Din balonul cotat se scot (cu pipeta) 10 ml soluție și se trec într-un pahar conic de 250 ml. Se adaugă 100—150 ml apă distilată, apoi circa 2 g fluorhidrat de fluorură de amoniu ($\text{NF}_4 \cdot \text{HF}$), respectiv un vîrf de spatulă de fluorură de amoniu pentru a elimina influența fierului prezent eventual în soluția de electrolit. Se acidulează cu 15 ml HCl concentrat, apoi se adaugă în exces soluție de KI 10%. Dintr-o biuretă de 25 ml

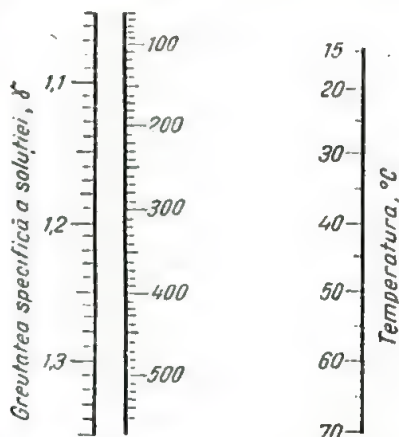


Fig. 31. Nomogramă pentru determinarea cantității de CrO_3 în electrolit, în funcție de temperatură și de greutatea specifică a soluției.

se titrează apoi încet cu tiosulfat de sodiu 0,05 m pînă ce culoarea brună a soluției devine un galben-palid, cînd se introduce 1 ml soluție de amidon 0,5% continuîndu-se titrarea pînă la decolorare totală și persistentă.

1 ml soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,05 m corespunde la 1,667 mg CrO_3 .

Ținînd cont de cantitatea de electrolit ajunsă în vasul de titrare (0,2 ml), conținutul soluției în ahidridă cromică va fi:

$$\text{CrO}_3 = \frac{V \cdot f \cdot 1,667}{0,2} \text{ [g/l]}$$

unde: V este volumul soluției de tiosulfat 0,05 m cu care s-a titrat, în ml;

f — factorul soluției de tiosulfat.

IV.4.3. Determinarea conținutului de crom trivalent (Cr^{2+})

Principiul metodei constă în oxidarea cromului trivalent la crom hexavalent și titrarea acestuia în modul descris.

Modul de lucru. Din balonul cotelat de 500 ml (v. determinarea CrO_3) se pipetează 10 ml și se trec într-un pahar conic de 250 ml. Se adaugă 0,2 g peroxid de sodiu și se fierbe 20—30 min. După răcire se diluează cu 100 ml apă distilată și se procedează la determinarea cromului hexavalent în modul descris anterior.

1 ml soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,05 m corespunde la 0,8665 mg Cr^{3+} sau la 2,533 g Cr_2O_3 .

Ținînd cont că o cantitate de 0,2 ml soluție de electrolit s-a transformat în crom trivalent, pentru calcul se va utiliza formula:

$$\text{Cr}^{3+} = \frac{(V' - V) \cdot f \cdot 0,8665}{0,2} = (V' - V) \cdot f \cdot 3,6325 \text{ [g/l]}$$

sau

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 = \frac{(V' - V) \cdot f \cdot 2,533}{0,2} = (V' - V) \cdot f \cdot 12,665 \text{ [g/l]}$$

unde: V este volumul de soluție de tiosulfat de sodiu 0,05 m folosit la titrarea pentru determinarea CrO_3 (crom hexavalent), în ml;

V' — volumul de soluție de tiosulfat de sodiu 0,05 m folosiți la a doua titrare (se titrează tot cromul din soluție), în ml;

f — factorul soluției de tiosulfat.

Soluțiile se prepară în modul arătat la determinarea cuprului din băi cianurice.

IV.4.4. Determinarea acidului sulfuric

Principiul metodei. Se precipită ionul sulfat sub formă de sulfat de bariu, după ce în prealabil anhidrida cromică a fost redusă la crom trivalent.

Reactivi necesari:

- Soluție de amestec reducător
- Soluție de clorură de bariu 10%.

Modul de lucru. Într-un pahar conic de 250 ml se pipetează 10 ml soluție de electrolit, se adaugă 100 ml soluție de amestec reducător și se aduce la fierbere timp de 10—15 min. Se diluează apoi la 150 ml cu apă distilată caldă și se lasă în repaus, la temperatura de 70—80°C, timp de minimum o oră. Se filtrează și se spală pe filtru cu apă caldă pînă dispăre culoarea verde din hîrtia de filtru. În filtratul cald (circa 70°C) se adaugă încet, dar fără pauze, 10 ml soluție de BaCl₂ 10%. Se lasă din nou în repaus la 70°C timp de 2—4 ore, apoi se filtrează pe hîrtie bandă albastră. Precipitatul de BaSO₄ de pe filtru se spală cu apă caldă, se usucă, și apoi se incinerează (la circa 800°C) într-un creuzet de porțelan sau de platină, cîntărit în prealabil.

233,42 g BaSO₄ corespunde la 98 g acid sulfuric.

Conținutul în acid sulfuric al băii va fi:

$$H_2SO_4 = (P - P_0) \times 42 \quad [g/l]$$

unde: P_0 este masa creuzetului gol, în g;

P — masa creuzetului + BaSO₄, în g.

(Este important a se respecta timpii indicați).

Prepararea soluției de amestec reducător. Se face un amestec din 100 ml acid clorhidric cu $d = 1,19$ + 100 ml acid acetic glacial + 60 ml alcool etilic de 96% vol + 200 ml apă distilată.

IV.4.5. Determinarea fierului ca impuritate

Conținutul în Fe³⁺ al băii, în cantități de peste 15 g/l duce la depuneri de crom lipsite de duritate și cu aspect lăptos din care cauză se impune determinarea periodică a conținutului în fier.

Principiul metodei. În condițiile băii de cromare, determinarea fierului se poate face prin simplă titrare cu soluție de complexon III.

Reactivi necesari:

- Soluție de complexon III 0,05 m.
- Soluție de acid salicilic sau acid sulfosalicilic 10%

Modul de lucru. Într-un pahar conic de 250 ml se pipetează 10 ml soluție de electrolit, se diluează cu 10 ml apă distilată și circa 2 ml soluție de acid salicilic sau sulfosalicilic 10% (ca indicator) și se titrează cu soluție de complexon III 0,05 m pînă la schimbarea culorii de la portocaliu la galben.

1 ml soluție de complexon III 0,05 m corespunde la 2,7923 mg fier.

$$\text{Fier} = \frac{V \cdot f \cdot 2,7923}{10} [\text{g/l}]$$

unde: V este volumul soluției de complexon III 0,05 m cu care s-a titrat, în ml;

f — factorul soluției de complexon III;

10 — cantitatea de soluție de electrolit luată în lucru, în ml.

Prepararea soluției de complexon III și stabilirea factorului se face în modul arătat la determinarea nichelului, iar soluția de acid salicilic sau sulfosalicilic, prin dizolvarea a 100 g acid în 900 ml apă distilată.

IV.5. Băile pentru depunerea electrolitică a fierului

IV.5.1. Determinarea acidității libere

Principiul metodei. Întrucît acidul liber este un acid puternic se face titrare simplă acido-bazică.

Reactivi necesari:

— Soluție de NaOH 0,1 N.

— Soluție apoasă de albastru de brom-fenol 0,1%.

Modul de lucru. Într-un pahar conic de 200 ml se pipetează 25 ml soluție de electrolit, se diluează cu 100 ml apă distilată și se adaugă 1 ml soluție albastru de brom-fenol ca indicator. Se titrează cu soluție de NaOH 0,1 N pînă la apariția culorii albastru deschis.

1 ml soluție de NaOH 0,1 N corespunde la 3,65 mg HCl sau la 4,90 g H₂SO₄.

Calculul rezultatului

$$\text{HCl} = \frac{V \cdot f \cdot 3,65}{25} [\text{g/l}]$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{V \cdot f \cdot 4,90}{25} [\text{g/l}]$$

unde: V este volumul soluției de NaOH 0,1 N cu care s-a titrat, în ml;

f — factorul soluției de NaOH ;

25 — cantitatea de soluție (proba) luată în lucru, în ml.

Observație. Dacă baia conține săruri ferice, acestea hidrolizează, încît vor consuma și ele soluție de NaOH și în consecință rezultatele obținute vor fi mai mari decît aciditatea reală. Pentru a evita aceste erori, peste proba de analizat se introduc 1—2 ml soluție de clorură stanoasă (decolorare completă a soluției), care reduce ionii ferici la ioni feroși.

Prepararea soluțiilor de NaOH 0,1 N și de SnCl_2 se face în modul descris anterior.

Soluția de albastru de brom-fenol se obține prin dizolvarea a 0,1 g albastru de brom-fenol în 100 ml apă distilată.

IV.5.2. Determinarea fierului

Se determină prin titrare cu permanganat de potasiu 0,1 N în modul descris la determinarea fierului din băile pentru depunerea electrolitică a nichelului (v. p. 116).

Pentru calcule se ține seama de faptul că 1 ml soluție de KMnO_4 0,1 N corespunde 5,5846 mg Fe.

Proba de soluție de electrolit luată în lucru este 2 ml. În acest caz

$$\text{Fe} = \frac{V \cdot f \cdot 5,5846}{2} \text{ [g/l]}$$

unde: V este volumul soluției de KMnO_4 0,1 N cu care s-a titrat, în ml;

f — factorul soluției de KMnO_4 .

IV.5.3. Determinarea amoniacului

În baia de electroliză amoniacul se găsește sub formă de sulfat sau de sare Mohr (sulfat dublu de fier și amoniu).

Principiul metodei. Amoniacul din sarea de amoniu se pune în libertate prin tratare cu o bază puternică, pe baza reacției:



Reactivi necesari:

- Soluție de NaOH 10%
- Soluție de H_2SO_4 0,1 N
- Soluție de NaOH 0,1 N.

Modul de lucru. Se montează instalația ca în fig. 32. Se pipetează 2 ml soluție de electrolit de analizat și se introduce în balonul 1 (Kajeldahl). Se diluează cu 50 ml apă distilată. Se introduce dopul balonului, și după ce se controlează cufundarea tubului 2 în soluția de acid sulfuric 0,1 N se lasă să curgă 2—3 ml NaOH din pîlnia 3. Amoniacul pus în libertate este desorbit din soluție prin fierberea soluției cu ajutorul becului de gaz și trece prin refrigerent în vasul care conține 50 ml H_2SO_4 0,1 N. După 20—30 min amoniacul din probă este epuizat.

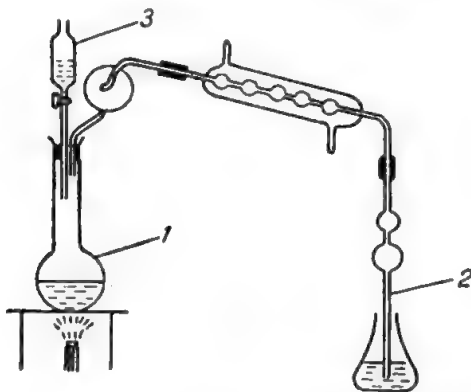


Fig. 32. Instalația pentru determinarea amoniacului.

soluție de NaOH 0,1 N în prezență de metiloranj, pînă se schimbă culoarea de la roz la galben pai.

Fie V_1 volumul soluției de H_2SO_4 0,1 N introdus în vasul de adsorbție a amoniacului, V_2 volumul de soluție de NaOH 0,1 N cu care s-a titrat excesul de acid sulfuric, f_1 și f_2 factorii soluțiilor de H_2SO_4 și respectiv de NaOH.

Conținutul de amoniac în baie se calculează cu relația:

$$NH_3 = (V_1 f_1 - V_2 f_2) \cdot \frac{1,7}{2} \text{ [g/l]}$$

$$(NH_4)_2SO_4 = (V_1 f_1 - V_2 f_2) \cdot \frac{1,7}{2} \cdot 3,881 \text{ [g/l]}$$

IV.6. Băile de depunere electrolitică a argintului

Pentru depunerea electrolitică a argintului se utilizează încă băi pe bază de cianură care nu au fost încă înlocuite deși sînt toxice. În analiza lor se vor determina; argintul, cianura liberă și carbonatul.

IV.6.1. Determinarea argintului

Argintul se găsește sub formă de ioni Ag^+ și sub formă de ioni complecși.

Principiul metodei. Se scoate argintul din complecși și apoi se precipită cu sulfocianură.

Reactivi necesari:

- Soluție de KSCN 0,1 N.
- Soluție saturată de alaun de fier și amoniu.

Modul de lucru. Din baia de electroliză se pipetează într-un pahar conic, cu pipetă cu pară de cauciuc sau cu piston, 10 ml soluție de electrolit și se adaugă 20 ml acid sulfuric concentrat, și 5 ml acid acetic concentrat. Se lucrează sub nișă bine ventilată. După dizolvarea precipitatului alb format, se lasă să se răcească, apoi se adaugă 50 ml apă distilată și 1 ml soluție saturată de alaun de fier și amoniu, care servește ca indicator. Din biuretă se titrează, picătură cu picătură, cu soluție de sulfocianură de potasiu 0,1 N până la apariția unei ușoare colorații în roz.

1 ml soluție KSCN 0,1 N corespunde la 10,787 mg argint.

$$\text{Ag} = \frac{V \cdot f \cdot 10,787}{10} [\text{g/l}]$$

unde: V este volumul de sulfocianură de potasiu 0,1 N cu care s-a titrat, în ml;

f — factorul soluției de KSCN 0,1 N;

10 — volumul de soluție de electrolit luat în lucru, în ml.

Prepararea reactivilor. Soluția de KSCN 0,1 N se prepară în modul descris la depunerea electrolitică a cuprului din băi pe bază de cianuri.

Prepararea soluției saturate de alaun de fier și amoniu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Se face o soluție saturată la rece de alaun căreia i se adaugă acid azotic până dispăre culoarea brună.

Determinarea cianurii libere și a carbonatului se efectuează identic ca în cazul băilor cianurice de depunere electrolitică a cuprului (v. p. 125 ș. n.). Trebuie reținut faptul că în cazul băilor cianurice de depunere a argintului, cianura liberă are tendința de a scădea, iar carbonatul de a crește, astfel încât controlul analitic periodic este strict necesar, pentru a se face corecțiile de compoziție.

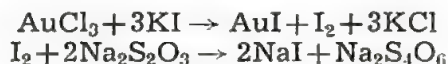
IV.7. Băile de depunere electrolitică a aurului

Pentru depunerea galvanoplastică a aurului se folosesc băi pe bază de clorură aurică, dar depunerea din aceste băi se poate face numai pe aur, respectiv pe un strat subțire de aur depus din băi de cianură dublă de aur și sodiu sau potasiu. Ca atare, trebuie luate în considerație atât băile pe bază de clorură aurică, acide, cât și cele pe bază de cianură.

4.7.1. Determinarea aurului

În cazul băilor de cianură dublă, se aduce aurul sub formă aurică, prin tratare cu amestec de 3 părți HCl și 1 parte HNO₃.

Principiul metodei. Se reduce ionul auric la ion auros prin tratare cu iodură de potasiu, iar iodul pus în libertate se titrează cu tiosulfat de sodiu:



Reactivi necesari:

- Soluție de tiosulfat de sodiu 0,05 m,
- Soluție de amidon 0,5%,
- Soluție de iodură de potasiu saturată.

Modul de lucru. Din baia de electroliză pe bază de clorură aurică se pipetează 10 ml soluție de electrolit într-un pahar conic. Se adaugă 100 ml apă distilată, iodură de potasiu în exces, apoi 1 ml soluție de amidon și se titrează cu soluție de tiosulfat până persistă decolorarea soluției.

Calculul rezultatului

1 ml soluție de tiosulfat 0,05 m corespunde la 4,925 mg Au.

$$\text{Au} = \frac{V \cdot f \cdot 4,925}{10} \text{ [g/l]}$$

unde: V este volumul soluției de Na₂S₂O₃ cu care s-a titrat, în ml;
f — factorul soluției de tiosulfat.

În cazul băilor pe bază de cianură dublă, se pipetează 10 ml soluție de electrolit, folosind para de cauciuc sau pipeta cu piston. Sub nișă bine ventilată, se tratează cu 10—15 ml amestec format din 3 părți HCl concentrat și 1 parte HNO₃ concentrat, încălzin-

du-se ușor, pînă nu se mai degajă gaze. Se adaugă 100—150 ml apă distilată și se procedează în continuare în modul descris mai înainte.

IV.7.2. Determinarea cianurii libere

Determinarea se face prin titrare cu azotat de argint, în modul descris la băile de cianuri duble de cupru și sodiu sau potasiu.

IV.7.3. Determinarea fosfatului

Determinarea fosfatului se face ca în cazul băilor de clorură aurică.

Principiul metodei. Se precipită ionul fosfat ca $MgNH_4PO_4$ în prezență de exces de ioni de Mg^{2+} , după care se retitrează acest exces cu complexon III.

Reactivi necesari:

- Soluție de complexon III, 0,05 m.
- Soluție tampon de $pH=10$.
- Amestec ericrom T+clorură de sodiu.
- Soluție de clorură de magneziu.

Modul de lucru. Într-un pahar conic, se pipetează 10 ml soluție de electrolit, se adaugă circa 100 ml apă distilată, după care se adaugă soluție tampon de $pH=10$, pînă se aduce soluția la acest pH . Se adaugă un vîrf de spatulă de KCN (agent de complexare a metalelor grele), indicatorul (amestec ericrom T+NaCl) și soluție 0,02 m de $MgCl_2$ pînă la trecerea culorii din albastru în roșu și încă 1—2 ml în exces. Se adaugă un volum egal de alcool, după care se titrează cu soluție de complexon III 0,05 m pînă la virajul culorii de la roșu la albastru.

Calculul rezultatului

$$P_2O_5 = \frac{(V - vf) \cdot 1,4194}{10} \text{ [g/l]}$$

unde: V este volumul de $MgCl_2$ 0,05 m utilizat, în ml;

v — volumul de complexon III 0,05 m cu s-a titrat, în ml;

f — factorul soluției de complexon III.

V. Proiectarea și executarea modelelor

Dacă se dispune de o baie de electroliză bună și condițiile de lucru sînt respectate, electroformarea (depunerea galvanoplastică) în sine nu pune probleme, un volum mai mare de muncă fiind cerut de confecționarea modelelor pe care se face depunerea și, eventual, de înglobarea galvanoplastiilor în plăci suport și materiale de umplură.

În cele ce urmează se va înțelege prin *model* obiectul pe care urmează să se facă depunerea galvanică, indiferent dacă este vorba de o copie a obiectului, depunerea reprezentînd în acest caz negativul forme obiectului, sau dacă obiectul pe care urmează a se face depunerea este deja un negativ, depunerea urmînd a fi copia fideiă a piesei pe care s-a făcut modelul.

V.1. Aspecte ale proiectării

Există expresia: „o bună depunere galvanică începe în biroul de proiectare”. Într-adevăr, reușita lucrului în galvanoplastie depinde în mare măsură de model. Încă în faza de proiectare, problema confecționării unor piese pe cale galvanoplastică trebuie să fie în mîna unor persoane competente în problemă, care să cunoască avantajele și dezavantajele metodei, posibilitățile ei, condițiile pe care trebuie să le îndeplinească modelul. În fond, așa cum proiectantul unor piese obținute prin turnare, forjare, ambutisare, prelucrare prin așchiere etc., la stabilirea forme piesei, trebuie să țină seama de pocesul tehnologic de execuție, de utilajul existent etc., tot astfel trebuie să se țină seama și de unele condiții impuse de procesul tehnologic al depunerii galvanoplastice și de utilajul existent în secția de galvanotehnică. Astfel, dacă există dificultăți în realizarea pe cale mecanică a unor piese, sau costul execuției este exagerat, dacă se impun toleranțe dimensionale strînse la piese cu contur complicat, dacă trebuie să fie realizate reproduceri extrem de fine ale unor suprafețe (aspect de piele, lemn etc.), proiectantul va opta pentru metoda galvanoplastică în măsura în care detalii obligatorii de formă, nu contravin condițiilor în care electroformarea dă rezultate bune.

Proiectantul trebuie să țină seama de puterea de pătrundere a băii de electroliză, care variază de la caz la caz, dar în general este destul de mică și uneori foarte mică (depunerea cromului) și, ca urmare, în cazul unor piese cu contur foarte reliefat vor apărea piese importante diferențe în grosimea depunerii. Mai mult, dacă există unghiuri ascuțite spre interior, depunerea la muchii va fi de numai câteva zecimi de milimetru, în timp ce pe vîrfuri va atinge 4—7 mm. În plus, zonele în care densitatea reală de curent este mică, sînt concentratoare de tensiuni interne, impunînd, pentru evitarea tuturor neajunsurilor, un ansamblu de măsuri și condiții de lucru, care fac procedeul incomod și ineficient. Din aceste motive, se impune:

- să se evite pe cît posibil formele cu relief pronunțat (fig. 33);

- să se prefere suprafețele convexe în locul celor concave;

- cînd suprafețele concave nu pot fi totuși evitate și ele fac parte din suprafața semnificativă a piesei, se recomandă ca, pe cît posibil, raza de curbura să nu fie mai mică de 12,5 mm;

- porțiunile cu forme difertie ale suprafețelor să fie racordate cu suprafețe cu raze de curbura cît mai mari (fig. 34—35);

- suprafețele plane se vor racorda prin unghiuri mari (peste 90°). În orice caz, se vor evita pe cît posibil unghiurile ascuțite, îndeosebi cele spre interior.

Trebuie știut că dacă piesa este plană sau cilindrică, în băi de sulfamat se poate lucra cu densități de curent de pînă la 90 A/dm², obținîndu-se o viteză de depunere de pînă la 1 mm/h, în timp ce piesele cu contur complicat obligă să se lucreze cu 3—4 A/dm². În afară de faptul că în al doilea caz viteza de lucru este nesatisfăcătoare, efectul impurităților este accentuat și impune măsuri suplimentare.

De asemenea, trebuie avut grijă ca unele părți să nu ecraneze altele, iar găurile să se prevadă a fi date după realizarea cojii galvanoplastice.

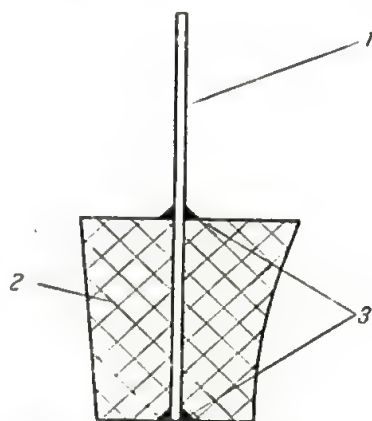


Fig. 33. Secțiune printr-un model de toc de pantof, pregătit pentru galvanoplastic:

1 — conductor electric suport; 2 — model din material plastic; 3 — încălzire în zona contactelor electrice.

Fig. 34. Secțiune printr-un model de cap de cocoș confecționat din folie de polistiren vidată.

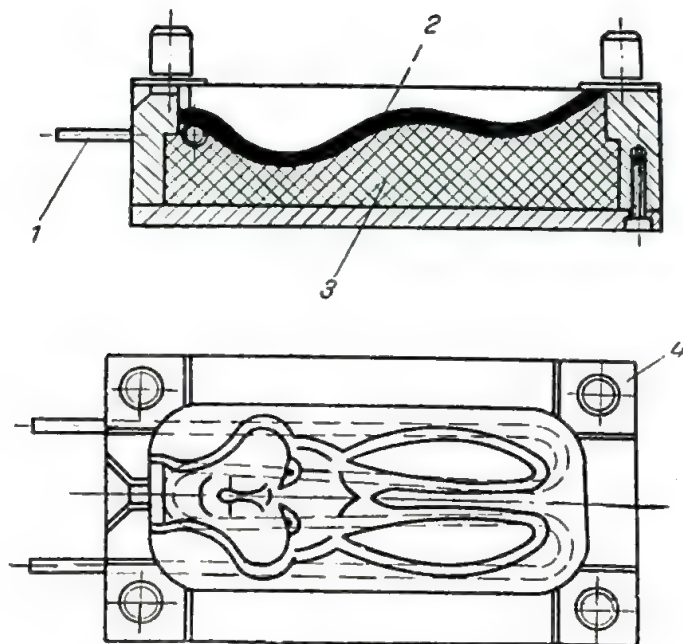
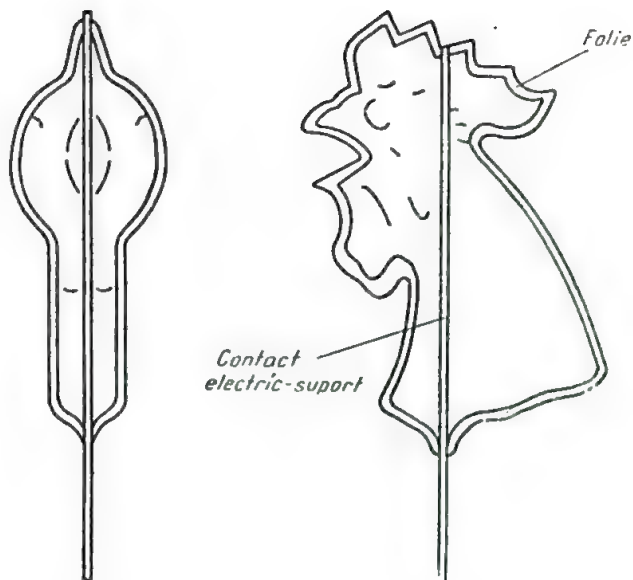


Fig. 35. Matriță de suflare cu cuib galvanoplastic, cu umplură de rășină epoxidică armată cu microsferice de sticlă:

1 — canal de răcire; 2 — coajă din nichel electroformată; 3 — rășină epoxidică; 4 — cadru din oțel.

Abaterile de la aceste reguli fac de multe ori procedeul ineficient, implică operații și prevederi suplimentare, măresc probabilitatea de a rebuta piesa.

V.2. Alegerea materialului pentru confecționarea modelelor

La alegerea materialului pentru confecționarea modelului este bine să se țină seama de următoarele:

1. Numărul de coji galvanice ce se vor executa pe același model. Astfel, cînd se execută serii mari pe același model și există posibilitatea extragerii modelului din depunere, este indicat ca modelul să fie confecționat din oțel inoxidabil.

2. Prelucrabilitatea mecanică a modelului. Dacă pe model se execută serii mici de coji galvanoplastice și există posibilități de uzinare fără dificultăți, modelul se confecționează din oțel. Cînd modelul se prelucurează în parte manual, se poate confecționa din cupru sau alamă (gravorii au preferință pentru aceste materiale).

3. Complexitatea conturului piesei. Cînd modelul prezintă unghiuri negative sau formă complicată pune probleme pentru desprinderea cojii de pe model, iar pe de altă parte se cere o precizie relativ mare de execuție; la confecționarea modelelor se pot folosi aliaje metalice ușor fuzibile.

În tabelul 14 se dau cîteva compoziții de aliaje ușor fuzibile, utilizate pentru confecționarea modelelor.

Tabelul 14

Compoziția unor aliaje ușor fuzibile

Aliajul	Compoziția aliajului, %						Temperatura de fuziune, °C
	Bi	Sn	Pb	Cd	Zn	Hg	
I	50	12,5	25	12,5	—	—	60
II	47	—	37	7	—	10	65
III	50,2	25	25	—	—	—	91
IV	53	26	—	21	—	—	103
V	42	—	42	—	16	—	108
VI	56	—	44	—	—	—	125
VII	58	42	—	—	—	—	136
VIII	62	—	—	38	—	—	144

Se pot de asemenea utiliza diferite ceruri, materiale plastice, etc. În tabelul 15 se dau câteva compoziții de ceruri utilizabile la confecționarea modelelor.

Tabelul 15

Compoziții de ceruri pentru modele

Compoziția	Componentii, părți în greutate				
	Ceară naturală	Parafină	Cerezină	Grafit	Terebentină
I	80	10	—	8	2
II	40	10	30	15	6
III	45	—	—	1	2
IV	25	50	45	18	4
V	65	5	—	3	—
VI	30	—	15	—	5

Dezvoltarea deosebită din ultimii ani a electroformării a fost însoțită de folosirea pe scară tot mai largă a materialelor plastice pentru obținerea modelelor. În cele ce urmează sînt prezentate exemple de asemenea materiale, firmele producătoare și modul de folosire a lor.

Dentacril tehnic. Producător: Uzinele Farmaceutice Unite din Praga. Este o rășină metacrilică cu polimerizare în bloc, recomandabilă pentru confecționarea de modele turnate care necesită prelucrări mecanice ulterioare cu solicitare mecanică mare. Modelele cu volum mai mare de 1 l se toarnă pe etape, în cantități de 400—600 g, pentru a nu se produce tensiuni interne prea mari. Formele în care se poate turna această rășină pot fi confecționate din metal, ipsos, sticlă.

Desprinderea dentacrilului de formă se asigură cu soluție de parafină în benzină.

De reținut că nu se pot folosi forme de polistiren, cauciuc sau alte materiale, care se dizolvă în metacrilat.

Nestrapol 450. Producător: Policolor București. Este o rășină poliesterică nesaturată, care în prezență de circa 2% catalizator și circa 1% accelerator, polimerizează în bloc. I se pot adăuga ingrediente: PCV tip S de producție Combinatul Chimic Borzești, negru de fum, pulbere de sticlă etc., în proporție de 20—50%. Pentru reducerea casanței, se poate adăuga pînă la 10% plastifiant (dioctilftalat, dioctil-sebacat).

În cazul modelelor de dimensiuni mari, pentru a atenua efectul caloric al procesului de polimerizare și implicit pentru a reduce tensiunile interne, se reduce cantitatea de catalizator pînă la circa 0,4% și cea de accelerator la circa 0,2%.

Formele în care se toarnă Nestrapolul pot fi confecționate din orice material care nu se dizolvă în poliesterul propriu-zis sau în stiren: ipsos, metal etc.

Pentru desprinderea modelului de forma de turnare, în cazul în care aceasta este metalică, se folosește o soluție alcoolică 10% de polivinil-pirolidonă. Se pot folosi și alcoolii polivinilici, în acest caz, forma trebuie în prealabil bine degresată pentru ca umectarea să fie bună.

În cazul formelor din ipsos sau lemn se folosește soluție de parafină în benzină.

Lac poliesteric 6712. Producător: Policolor București. În cazul în care nu se dispune de rășină poliesterică, se poate folosi cu succes lac poliesteric de tipul celui pentru industria mobilei. Pentru trecerea lacului sub formă de bloc se folosesc catalizatori și accelera-tori livrați sub denumirea de „Cobalt tip 613” și „Întăritor tip 608”. Proporțiile sînt aceleași ca și în cazul Nestrapolului: 2% întăritor (catalizatorul) și 1% naftenatul de cobalt (acceleratorul).

Versamid 940. Producător: General Mills Inc. U.S.A. Este o poli-amidă cu punctul de topire la circa 80°C. Dă o reproducere foarte fidelă a suprafețelor.

Rășini epoxidice. Modelele obținute din rășini epoxidice au propri- etăți mecanice deosebite. Prețurile relativ mari ale acestor rășini, cît și a dentacrilului, face ca utilizarea lor să nu fie justificată decît pentru cazuri speciale.

4. Comportarea materialului la acțiunea băii. Materialul din care se confecționează modelul trebuie să fie indiferent față de acțiunea chimică a băii, să reziste la temperatura de lucru, să aibă coeficient de dilatație cît mai apropiat de cel al metalului ce se depune, să prezinte o rigiditate corespunzătoare și să permită o conductibilizare de calitate. Trebuie, de asemenea, să nu aibă ac- țiune dăunătoare asupra depunerii metalice de pe model (de exem- plu modelele din metale ușor fuzibile fac ca depunerile de nichel să fie fragile) și să poată fi executată ușor desprinderea depunerii de pe model.

V.3. Modul de confecționare a modelelor

În funcție de materialul ales, de profilul obiectului etc., pentru confecționarea modelelor se poate utiliza unul din următoarele pro- cedee:

- prin prelucrare mecanică;
- prin depunere galvanoplastică;

- prin turnare;
- prin vid.

Nu vom insista asupra prelucrării mecanice. Persoanele de specialitate cunosc toate detaliile operațiilor, neexistând probleme specifice deosebite. Trebuie doar atras atenția că depunerea urmărește suprafața modelului în toate detaliile, la cote extrem de strinse (submicronice) și că orice denivelare pe suprafața modelului constituie un obstacol în calea desprinderii cojii galvanice, dacă aceasă desprindere se face, fie și numai parțial (în unele zone), prin glisare. Astfel, dacă depunerea se face pe o formă conică cu conicitate mică, și nu este perfect lustruită, desprinderea va fi greoaie, orice riz opunându-se mișcării de alunecare. Se impune, prin urmare, o prelucrare a suprafeței modelelor la un înalt grad de finețe. Dacă, de exemplu, acestea vor fi lustruite, depunerea obținută va fi lucioasă. O amprentă pe model, în caz că nu implică exfoliere, va fi regăsită în depunerea metalică.

Confecționarea modelelor prin depunere galvanoplastică. Pentru reproducerea în serie a unor lucrări de artă sau în tehnica multiplicării discurilor etc., modelele, reprezentând negativul piesei, se pot confecția galvanoplastic direct de pe original sau după o copie a acestuia. Asemenea modele (negative) se confecționează de obicei din nichel, cupru sau fier.

Procedeu este relativ simplu: se asigură, printr-un tratament adecvat, dezlipirea depunerii de piesa (prototipul) pe care se formează modelul galvanoplastic, în cazul în care piesa este metalică, sau se conductibilizează aceasta, dacă este confecționată din materiale neconductoare. Se introduce piesa în baia electrolitică și se efectuează depunerea în condiții de depunere galvanoplastică obișnuite, pînă cînd se consideră satisfăcătoare grosimea depunerii. După scoaterea din baie, se desprinde coaja galvanoplastică formată — care urmează a constitui modelul — de piesa pe care s-a făcut depunerea, se ajustează și se încastrează într-o placă din material neconductor. Trebuie avut grijă ca trecerea de la suprafața metalică a modelului la cea neconductoare să se facă fără denivelări cu unghiuri negative, care ar împiedeca ulterior desprinderea depunerii de pe model. În multe cazuri, detalii de suprafață de mare finețe nu pot fi reproduse fidel prin nici o altă metodă.

Confecționarea modelelor prin turnare. În cazul unor profile complicate și la care se cere respectarea tuturor detaliilor, dacă există un prototip sau dacă este necesar să se obținem mai multe modele, acestea se confecționează de preferință prin turnare. Desigur, în

acest caz se vor folosi materiale ușor fuzibile sau care se află inițial în stare fluidă, dar se întăresc în forma de turnare. Asemenea materiale sînt aliajele metalice ușor fuzibile, diferitele compoziții de ceruri, materiale plastice cum sînt poliamidele cu punct de topire scăzut, rășinile epoxidice, poliesterii nesaturați.

Forma de turnare se execută prin aceleași procedee ca și modelele galvanoplastice, cu specificarea că întotdeauna forma reprezintă negativul modelului ce urmează a fi confecționat. În plus, în cazul în care se dispune de un prototip, forma se poate executa din ipsos, material care nu face parte dintre cele recomandate pentru confecționarea modelelor. Cele mai bune forme se obțin din cauciuc siliconic.

Forma de turnare trebuie să reproducă în toate detaliile negativul suprafeței modelului și să fie demontabilă încît să permită extragerea modelului fără dificultăți.

Odată executată forma de turnare, suprafața activă a acesteia se tratează, pentru ca materialul care urmează a se turna, să nu se lipească de formă. Soluțiile sau substanțele cu care se tratează suprafața activă a formei sînt alese în funcție de materialul din care este confecționată forma, cît și în funcție de natura materialului ce urmează a fi turnat.

De exemplu, formele din ipsos se tratează (impregnează) cu soluție de parafină dizolvată în benzină atunci cînd urmează a fi obținut un model din rășini metacrilice, cu soluție de alcooli polivinilici atunci cînd urmează a se turna rășini poliesterice și cu lacuri nitrocelulozice pentru modele din ceară. Din acest punct de vedere, în afară de alte avantaje pe care le prezintă, formele confecționate din cauciuc siliconic nu necesită nici un tratament special. Trebuie avut în vedere că într-o serie de cazuri, coaja electroformată (depunerea galvanoplastică) se secționează și în consecință trebuie prevăzut în acest scop spațiu de tăiere. Acest spațiu se asigură ori la confecționarea prototipului, ori printr-un adaos la forma de turnare.

Așa cum s-a arătat, pentru confecționarea prin turnare a modelelor, se pot folosi o serie de materiale. Alegerea unuia sau altuia se face în funcție de disponibilități, preț de cost, cerințe speciale etc.

Aliajele metalice ușor fuzibile prezintă avantajul că nu trebuie conductibilizate și au o bună stabilitate dimensională. În schimb, urme din aceste metale ajunse în depozitul de nichel electroformat, conduc la fragilitatea acestuia.

Modelele din ceară sînt ieftine, materialele sînt accesibile, dar sînt destul de fragile, greu de conductibilizat, cu coeficienți de

dilatare destul de mari, încît nu se recomandă decît în cazul depunerilor de cupru obținute la densități mici de curent.

Folosirea rășinilor poliesterice permite obținerea unor modele robuste, de calitate. Aceste modele pot fi finisate foarte bine după scoaterea lor din forma de turnare, iar conductibilizarea nu pune probleme deosebite.

Poliamida Versamid 940 oferă posibilitatea copierii unor foarte fine detalii de suprafață. Prezintă, însă, inconvenientul că are un interval restrîns de temperatură în care are fluiditatea corespunzătoare turnării. Se utilizează cu succes cînd formele de turnare sînt din cauciuc siliconic.

Confecționarea modelelor prin vid. Procedul este simplu și avantajos atunci cînd este nevoie de un mare număr de modele și nu este necesară reproducerea unor detalii fine ale suprafeței. Necesită însă utilaj cu care sînt dotate în mod curent unitățile care prelucreează materiale plastice și pe care nu dispun atelierele de galvanizare.

În mare, procedeul constă în „sugerea” materialului încălzit cu radiații infraroșii, într-o matriță, din care se aspiră aerul cu o pompă de vid. Materialul, care trebuie să fie sub formă de placă (folie), încălzit la temperatura de înmuiere, este presat de aerul atmosferic în matrița vidată. Se răcește menținînd vidul, apoi, după întărire se permite accesul aerului în matriță și se scoate modelul obținut, care trece la prelucrare în vederea depunerii galvanoplastice.

În ultimă instanță, acest procedeu este analog procedeelor de formare a materialelor plastice sub vid, prin aspirație.

Pentru obținerea modelelor galvanoplastice se utilizează de obicei folii de polistiren antișoc, de 0,8—1,5 mm grosime.

VI. Pregătirea modelelor pentru electroformare

Introducerea modelelor în baia de electroliză este precedată de anumite operații pregătitoare, operații ce sînt în funcție de materialul din care este confecționat modelul. Astfel, este necesară degresarea și pasivarea atunci cînd modelele sînt confecționate din metal și degresarea și conductibilizarea cînd modelele sînt confecționate din materiale neconductoare.

Degresarea este cea aplicată în general în galvanotehnică și poate fi utilizat orice tratament care dă rezultate bune.

Pasivarea constă în formarea pe suprafața modelelor metalice a unui strat de oxizi sau de altă natură, care să micșoreze aderența depunerii galvanoplastice și să permită după electroliză desprinderea ușoară a electroformei de model.

Cînd modelele sînt confecționate din materiale neconductoare, pe suprafața lor se depune prin reducere chimică, prin metalizare în vid, sau prin altă metodă adecvată, un film metalic suficient de uniform care să fie conductor și aderent, pentru a permite inițierea depunerii electrolitice în toate punctele suprafeței modelului.

VI.1. Pregătirea modelelor din oțel inoxidabil sau cromat

Asemenea modele și toate cele care se pot refolosi, se mai numesc și modele permanente. Ele se utilizează pentru producerea de serii mari de electroforme.

Înainte de introducerea în baia de electroliză asemenea modele trebuie degresate și pasivate în mod corespunzător. O pregătire bună a acestor modele, pentru a evita orice risc, constă în următoarele operații:

- degresarea într-o soluție ce conține 45 g/l fosfat trisodic, la temperatura de 60—80°C;

- degresarea catodică timp de un minut, cu o densitate de curent de 5 A/dm² într-o cuvă separată, care conține aceeași soluție degresantă (45 g/l fosfat trisodic);

— spălarea cu apă curentă (preferabil întâi cu apă caldă, apoi cu apă rece);

— imersarea modelului într-un alt vas conținând o soluție de acid sulfuric 10—15%, în care se ține 2—3 min, la temperatura camerei; aceasta este necesar pentru a realiza în acest mod o uniformizare a stratului de oxizi;

— spălarea din nou cu apă;

— pasivarea suprafeței modelului prin imersarea acestuia într-o soluție care conține 1,5—2,5% bicromat de sodiu, timp de 15—30 min, la circa 50°C. Dacă se folosește bicromat de potasiu cantitatea acestuia se va lua corespunzător diferenței de greutate moleculară a bicromatului de sodiu față de cel de potasiu. Soluției i se poate adăuga acid azotic care ajută la îndepărtarea urmelor de fier;

— spălarea bine sub jet de apă pentru îndepărtarea urmelor de bicromat;

— menținerea în apă la temperatura băii de electroliză, pînă temperatura modelului este egală cu a băii;

— introducerea în baia de electroliză.

Este indicat, îndeosebi, în cazul băilor cu $\text{pH} < 3,5$ ca modelul să fie conectat la borna negativă a sursei de curent continuu, înainte de introducerea în baia de electroliză.

Modelele confecționate din nichel sau din aliaje de nichel se degresează tot în soluție de fosfat trisodic (45 g/l), la 60—80°C, după care se degresează catodic 1 min, cu curent de 5 A/dm², într-o cuvă care conține soluție de fosfat trisodic de aceeași concentrație. După spălare cu apă, modelele se introduc în soluția de acid sulfuric de 10% pentru uniformizarea stratului de oxizi, apoi se spală și se supun pasivizării. În acest scop se folosește o soluție ce conține 3,5 g/l bicromat de sodiu. Pasivarea se face la 30—35°C timp de 15—45 s, după care se spală cu jet de apă la temperatura băii și apoi în baia de electroliză, în modul arătat mai înainte.

În cazul în care se cere respectarea unor cote foarte strînse a detaliilor de suprafață, cum este cazul ștanțelor pentru discurile de patefon, pentru asigurarea desprinderii galvanoplastiilor de model, se poate folosi o soluție care conține 3 g/l albumină, 3 g/l borax și 3 g/l citrat de sodiu. Procedul este eficace dar există pericolul contaminării băii cu substanțe organice.

Dacă se cer galvanoplastii de cupru și nu sînt implicate exigențe deosebite în ceea ce privește reproducerea detaliilor de suprafață, asigurarea desprinderii electroformelor de pe model se poate face prin pulverizarea pe suprafața modelului a unei soluții care con-

ține 15 g ceară de albine și 15 g cauciuc sintetic la 1 l tolue. Filmul format pe suprafața modelului se lasă să se usuce, apoi se presară pe el grafit coloidal și se pensulează pînă ce grafitul se întinde în strat uniform, căpătînd luciu metalic. Prin porii filmului de ceară și cauciuc se realizează un contact electric între model și stratul de grafit, suficient ca în 5—10 min după introducerea modelului în baia de cuprare acidă, depunerea să se întindă pe întreaga suprafață.

VI.2. Pregătirea modelelor din aliaje ușor fuzibile

Cele mai utilizate aliaje ușor fuzibile sînt pe bază de bismut și staniu (cositor), cărora li se mai adaugă, sau nu, și alte metale. De fapt compoziția aliajului se alege în funcție de scopul urmărit, de conturul pe care îl va prezenta modelul, de natura constituenților băii de electroliză etc.

Un model confecționat din aliaj pe bază de bismut-staniu, înainte de introducerea în baia de electroliză, este supus următorului tratament:

- se degresează în solvenți;
- se degresează catodic într-o baie care conține circa 15 g/l hidroxid de sodiu și tot atîta carbonat de sodiu; electroliza se face la 30—50°C, timp de 0,5 pînă la 1 min, cu o densitate de curent de 2—3 A/dm²;
- se spală bine cu apă;
- se pasivează în soluție de acid sulfuric 10%, la temperatura camerei, timp de 3—5 s.

Pasivarea este necesară deși desprinderea modelului de pe electroformă se face prin topire, pentru a se asigura îndepărtarea oricărei urme de aliaj în cele mai bune condiții și a nu afecta caracteristicile depunerii.

După pasivare, se spală bine, se aduce la temperatura de electroliză, după care se introduce în baie.

Modelele confecționate din plumb sau care conțin plumb în aliajul utilizat, trebuie să fie supuse unui tratament de îndepărtare a oxizilor prin cufundare, timp de 2—5 s, într-o baie de acid fluoboric 10%. În lipsa acestui tratament pot exista zone ale suprafeței în care stratul de oxizi să fie atît de gros, încît să împiedice depunerea.

VI.3. Pregătirea modelelor din materiale neconductoare

Marea majoritate a modelelor galvanoplastice îndeosebi cele care se folosesc o singură dată sau de cîteva ori, sînt confecționate din materiale de natură neconductoare și cu proprietăți foarte variate, cum ar fi: rășinile poliesterice, rășinile epoxidice, polistirenul, polimetacrilatul, sticla, porțelanul, cerurile, lemnul, pielea etc. Dintre acestea, o parte se pretează pentru confecționarea curentă a modelelor (poliesterii, polimetacrilatul, polistirenul antișoc, rășinile epoxidice), altele sînt utilizate pentru reproducerea unei texturi de suprafață (pielea, lemnul) și, în fine, altele pentru anumite caracteristici care se impun în anumite cazuri speciale (poliamide).

Materialele poroase, cum sînt lemnul, pielea, porțelanul poros nesmălțuit etc., înaintea tratamentelor specifice conductibilizării sînt impregnate cu ceruri, în soluție sau în topitură. Astfel, cele care rezistă la temperatura de 100°C, cum sînt porțelanul poros și lemnul sînt supuse unui tratament de impregnare prin introducerea în ceară topită și ținerea la 100°C pînă nu se mai desprind bule gazoase din porii materialului. Se scot apoi din topitura de ceară la o temperatură cu puțin superioară temperaturii de solidificare a cerii, se șterg și eventual se retușează.

Este important de ținut seama de faptul că lemnul în urma acestui tratament suferă o însemnată contracție dimensională ($\approx 10\%$). Din acest motiv trebuie ca întîi să se execute impregnarea în ceară topită și numai apoi să se confecționeze modelele.

Pielea și alte materiale poroase care nu suportă temperaturi ridicate se impregnează prin imersie sau pulverizare cu soluție de ceruri în tolueu sau benzină.

Conductibilizarea modelelor. Modelele confecționate din materiale neconductoare trebuie să fie acoperite cu un film metalic, operație ce poartă denumirea de *conductibilizare*. Se folosesc în principal următoarele procedee de conductibilizare:

- reducerea chimică a cuprului, argintului, nichelului, cobaltului;
- depunerea în vid a unui film metalic;
- întinderea pe suprafața modelelor a unor pulberi foarte fine din argint, cupru sau grafit;
- pulverizarea pe suprafața modelului a unei suspensii coloidale de argint.

Ca metodă de conductibilizare cel mai des folosită este *conductibilizarea prin reducere chimică*. Cu toate că nu dă rezultatele cele

mai bune, este comodă, îndeosebi prin faptul că tehnicile de conductibilizare chimică sînt la îndemîna operatorului galvanizator, obișnuit cu operațiile specifice preparării unei soluții.

Conductibilizarea chimică se poate realiza prin imersie sau pulverizare. Atunci cînd modelele sînt mici și frecvența operației de conductibilizare de asemenea mică, se recomandă conductibilizarea prin imersie. În acest scop se prepară cite 1—2 l din soluțiile necesare, se conductibilizează modelele și se consideră soluțiile folosite ca uzate, urmînd a se recupera, dacă este cazul, metalele prețioase.

În cazul în care se realizează serii mari de galvanoplastii, pe modele confecționate din materiale neconductoare, se pot folosi timp îndelungat soluții stabilizate, operațiile de conductibilizare cerînd, însă, muncă de înaltă calificare și existînd riscul degradării unora dintre băi, cu implicațiile repreparării unor cantități mari de soluție.

În galvanoplastie, unde în general diversitatea de forme și mărimi a modelelor este mare, dar frecvența operației de conductibilizare este relativ mică, conductibilizarea prin pulverizare este preferată de majoritatea operatorilor. Se pot prepara, în cazul conductibilizării prin pulverizare, cantități mari de soluții fără a exista pericolul alterării acestora. În plus, mărimea și forma modelelor nu pune probleme.

Conductibilizarea chimică propriu-zisă, fie prin imersie fie prin pulverizare, este ultima dintr-un șir de operații ce asigură depunerea în film continuu și suficient de aderent a metalului redus.

Aceste operații sînt: degresare; sensibilizare; activare.

În cazul polistirenului antișoc se poate practica după degresare, o asperizare a suprafeței modelelor pentru a contracara efectul tensiunilor interne ce se manifestă chiar de la început într-o baie întreținută în mod necorespunzător.

Degresarea se face cu solvenți organici corespunzător aleși și prin menținere timp de 3—5 min, în soluție care conține 10% hidroxid de sodiu, la 50—60°C. Operația de degresare este delicată și esențială și ea trebuie repetată pînă la hidrofilizarea suprafețelor.

După degresare, modelul se spală sub jet de apă și se introduce în baia de sensibilizare, care conține:

— clorură stanoasă	circa 10 g/l
— acid clorhidric ($d=1,19$)	circa 40 ml/l
— temperatura băii	circa 25°C
— timpul de tratament	3—4 min

Ca proces, sensibilizarea constă în adsorbția pe suprafața modelului a unor ioni stanoși care formează probabil legături Sn—O—C , ancorate în material.

După sensibilizare modelele se clătesc în apă distilată rece și se trec într-o soluție de activare, activarea constând în formarea, pe ionii de staniu, a unor nuclee de argint, aur sau paladiu, care vor cataliza depunerea în film uniform a metalului ce se folosește pentru conductibilizare. Pentru conductibilizarea chimică cu cupru, se folosește drept catalizator argintul, depus dintr-o soluție care conține 10 g/l azotat de argint și 50 ml/l hidroxid de amoniu.

În cazul conductibilizării cu nichel sau cobalt, activarea se face cu paladiu, într-o soluție care conține 0,4—1,0 g/l clorură de paladiu, 1,5—20 g/l acid boric și circa 1 ml/l acid clorhidric.

VI.3.1. Conductibilizarea chimică prin cuprare

După tratamentele preliminare prezentate mai înainte, pe suprafața modelului se depune un strat subțire de cupru redus, folosind în acest scop una din următoarele soluții:

Soluția A

— Sulfat de cupru ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	7 g/l
— Tartrat dublu de potasiu și sodiu	22,5 g/l
— Carbonat de sodiu	2 g/l
— Hidroxid de sodiu	4,5 g/l
— Formaldehidă (soluție 40%)	26 ml/l
— Clorură de nichel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	2 g/l
— pH-ul băii (soluției)	12
— Viteza de cuprare	0,4 $\mu\text{m/h}$

Prezența sării de nichel contribuie la fixarea acoperirii. Soluția se utilizează pe scară largă pentru metalizarea materialelor plastice.

Soluția B

— Sulfat de cupru ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	100 g/l
— Glicerină	100 g/l
— Carbonat de sodiu	10 g/l
— Hidroxid de sodiu	100 g/l
— Formaldehidă (soluție 40%)	40 ml/l

Soluția asigură cuprarea rapidă, viteza atingând 6—10 $\mu\text{m/h}$.

Soluția C

— Sulfat de cupru ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	5 g/l
— Tartrat dublu de potasiu și sodiu	25 g/l
— Hidroxid de sodiu	7 g/l
— Formaldehidă (soluție 40%)	10 ml/l

Soluția este destinată formării stratului conductor pe dielectrici în general și este cea preferată de obicei pentru cuprarea modelelor galvanoplastice. Se prepară soluția fără reducător și se folosește din ea de câte ori este nevoie, adăugându-se cantități utilizate, formaldehida corespunzătoare.

Soluțiile de tipul celor prezentate se utilizează pentru cuprarea prin imersie. Particularitatea lor principală constă în faptul că se pot utiliza numai proaspăt preparate, componenții de bază interacționând cu depunere de cupru metalic și devenind astfel inactive.

Există și posibilitatea introducerii în soluții a unor stabilizatori cum este de exemplu cianura de sodiu. Din cauza complicațiilor pe care le implică utilizarea de asemenea substanțe, în cele mai multe cazuri nu este recomandabilă.

Pentru evitarea neajunsurilor legate de instabilitatea soluțiilor pentru conductibilizarea prin cuprare, precum și pentru avantajele pe care le prezintă legate de forma și dimensiunea modelului, mult mai comod și mai eficace este să se aplice cuprarea prin pulverizare — cuprarea prin aerosoli. Particularitatea acestui mod de lucru constă în faptul că spre suprafața modelului, care trebuie conductibilizată, se îndreaptă simultan două, mai rar trei, soluții de compoziții diferite, pulverizate cu ajutorul unui pulverizator. Particulele lichide ale celor două soluții pulverizate se amestecă și cad împreună pe suprafața modelului. Din momentul amestecării particulelor, începe reacția chimică a cărei rezultat este reducerea cuprului la cupru metalic. Viteza de reducere trebuie să fie suficient de mare — de la fracțiuni de secundă la câteva secunde.

Particulele diferitelor soluții pulverizate întâlnindu-se formează amestecul reactant propriu-zis, la o oarecare distanță de suprafața modelului pe care cad împreună și formează o peliculă lichidă. Trebuie ca reacția de reducere să înceapă în momentul cînd particulele ating suprafața, iar în intervalul de timp cît ele se mențin în pelicula lichidă — pînă la scurgerea lor de pe suprafață — reacția de reducere să fie epuizată. În asemenea cazuri eficacitatea este maximă.

Aceste aspecte sînt proprii nu numai în cazul pulverizării soluțiilor de cuprare, ci și în alte cazuri (nichel, cobalt, argint, aur).

Toate acestea se urmăresc practic în funcție de gradul de utilizare al sării metalului (în speță sulfatul de cupru). Se poate atinge un grad de utilizare de pînă la 100% și cu viteze mari de acoperire. Trebuie urmărită însă și calitatea depunerii care nu în toate cazurile decurge în același sens cu viteza de acoperire și trebuie stabilite condiții optime de lucru pentru cazul dat.

În cele ce urmează sînt prezentate soluții indicate pentru conductibilizare cu cupru prin pulverizare.

I. Soluția A

— Formaldehidă (sol. 37%) 80 m/l

Soluția B

— $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 80 g/l

— Tartrat dublu de potasiu și sodiu . . . 80 g/l

— Hidroxid de sodiu 80 g/l

II. Soluția A

— Acetat de cupru $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 30 g/l

Soluția B

— Hidrat de hidrazină 750 g/l

— Hidroxid de sodiu 15 g/l

Soluțiile I sînt mai accesibile și permit obținerea unor depuneri bune, îndeosebi la temperaturi de peste 60°C. În cazul II soluția de hidrat de hidrazină mărește costul, dar permite lucrul în condiții comode, la temperatura mediului ambiant, calitatea stratului fiind excelentă. Rezistența electrică a stratului depus este foarte mică și dacă se stăpînește modul de lucru, consumul specific de soluție de hidrat de hidrazină poate fi redus la minim.

IV.3.2. Conductibilizarea chimică prin depunere de nichel

Ca și în cazul cuprului, conductibilizarea se poate efectua prin imersie și prin pulverizare. În cazul aplicării metodei prin imersie, soluțiile utilizate conțin pe lîngă sarea de nichel, hipofosfit ca agent reducător.

Compoziția unor asemenea soluții, în forma cea mai generală cuprinde:

- sare de nichel bivalent ~0,1—0,2 mol/l
- hipofosfit 0,1—0,3 mol/l

În afară de acestea se mai adaugă substanțe cu acțiune de tampon, ligand pentru ionii de nichel și eventual acceleratori și stabilizatori.

Dintre sărurile de nichel, cel mai adesea se utilizează clorura sau sulfatul; se pot utiliza însă și acetatul, carbonatul sau sulfatul de nichel.

Hipofosfitul se introduce în soluție de obicei sub formă de hipofosfit de sodiu. El reduce ionii de nichel în condiții corespunzătoare într-un larg interval de pH, dar nu sub $\text{pH}=3$. Sub aspectul consumului specific, practic se consumă în jur de 3 mol de hipofosfit pentru 1 mol de nichel redus, din cauză că o parte din hipofosfit se descompune, reacția de descompunere fiind catalizată chiar de către nichelul metalic depus. Coeficientul de utilizare a hipofosfitului, exprimat prin raportul dintre cantitatea de hipofosfit și cantitatea de nichel depus, depinde în măsură apreciabilă de natura și concentrația substanțelor tampon și a liganzilor introduși în soluție.

Ligandul este necesar pentru că în prezența ionilor Ni^{2+} liberi, necomplexați, la $\text{pH}>4$ se formează compuși ai nichelului cu hipofosfitul sau cu produșii lui de descompunere care duc la înglobarea unei cantități relativ mari de fosfor în stratul metalic depus, micșorându-i mult conductibilitatea.

În cele ce urmează sînt prezentate două soluții pentru conduc-tibilizare prin depunerea chimică a nichelului prin imersie, una pe bază de sulfat și cealaltă pe bază de clorură de nichel.

I.

- Sulfat de nichel ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 25 g/l
- Hipofosfit de sodiu ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 25 g/l
- Pirofosfat de sodiu ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 50 g/l
- Hidroxid de amoniu (NH_4OH 28%) 20—25 ml/l
- pH-ul soluției 9—11

Cu asemenea soluție se pot obține straturi de nichel cu un conținut de fosfor sub 3% și cu o viteză de depunere în jur de 2 $\mu\text{m/h}$.

II.

— Clorură de nichel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	30 g/l
— Hipofosfit de sodiu ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	10 g/l
— Citrat de sodiu ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	10 g/l
— pH-ul soluției	4—6
— Temperatura de lucru	80—90°C.

Viteza de depunere în această soluție este mare datorită temperaturii ridicate la care se lucrează, temperatura fiind necesară pentru a ușura dizolvarea citratului de sodiu.

Pentru conductibilizarea prin depunerea chimică a nichelului din aerosoli se pot utiliza următoarele soluții.

Soluția A

— Sulfat de nichel	30 g/l
------------------------------	--------

Soluția B

— Sulfat de hidrazină	15 g/l
— Hidroxid de sodiu	pînă la $\text{pH}=8 \dots 10$.

Cu aceste soluții se recomandă să se lucreze la temperaturi de 70—90°C.

În comparație cu straturile de cupru sau argint depuse pentru conductibilizare, straturile de nichel au o conductibilitate mai mică; conductibilitatea lor este mai redusă și decît a nichelului depus electrolic.

VI.3.3. Conductibilizarea chimică prin depunere de cobalt

Această conductibilizare are multe asemănări cu cea anterioară, cu deosebirea că nu se lucrează niciodată la pH acid.

Menționăm că depunerea chimică a cobaltului pe diferite materiale se poate aprecia și sub aspectul proprietăților magnetice ale straturilor metalice obținute.

Soluții pentru acoperirea prin imersie

I. Soluție pe bază de sulfat de cobalt:

— Sulfat de cobalt ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	20 g/l
— Hipofosfit de sodiu ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	20 g/l

— Citrat de sodiu ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	50 g/l
— Clorură de amoniu (NH_4Cl)	40 g/l
— pH-ul soluției	circa 9
— Temperatura de lucru	80—90°C.

Viteza de depunere din această soluție ajunge până la 6 $\mu\text{m/h}$.

II. Soluție pe bază de clorură de cobalt.

— Clorură de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	30 g/l
— Hiposulfid de sodiu ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	20 g/l
— Citrat de sodiu ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	35 g/l
— Clorură de amoniu (NH_4Cl)	50 g/l
— pH-ul soluției	9—10
— Temperatura de lucru	circa 90°C.

Viteza de depunere din soluția poate ajunge până la 16 $\mu\text{m/h}$.

Prin folosirea hidrazinei ca agent reducător și a tartratului de sodiu ca ligand se pot obține straturi metalice de nichel-cobalt, dintr-o soluție de următoarea compoziție:

— Clorură de nichel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	10— 15 g/l
— Clorura de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	10— 15 g/l
— Clorhidrat de hidrazină ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$)	90—110 g/l
— Tartrat de sodiu	100—120 g/l
— Tiouree (stabilizator)	2— 5 mg/l
— pH-ul	11— 12
— Temperatura de lucru	80— 90°C.

În aceste condiții, adică pornind de la cantități egale de sare de nichel și cobalt, stratul metalic obținut conține circa 65% cobalt, viteza de depunere ajungând până la 3 $\mu\text{m/h}$.

VI.3.4. Conductibilizarea chimică prin depunere de argint

Datorită ușurinței depunerii, calității straturilor depuse, în ultimă instanță chiar prețului, depunerile chimice de argint metalic sînt larg utilizate. În plus, dintre operațiile care preced conductibilizarea chimică, activarea se face tot cu soluție de argintare, dar înainte de a i se introduce reducător.

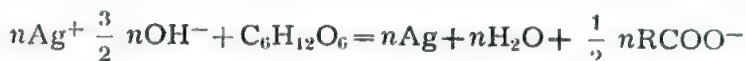
Soluțiile de argintare conțin de obicei, ca sare de argint, azotatul de argint în proporție de 1—50 g/l; se folosește de asemenea

un ligand în cantitate îndestulătoare, un reducător în cantitate de 1—100 mmol/l și adaosuri pentru reglarea pH-ului și stabilizatori.

Cel mai frecvent se utilizează drept ligand amoniacul, care complexează ionul de argint sub forma $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Se folosesc mai rar și amine organice.

Reducătorii utilizați sînt în general dintre cei mai slabi datorită ușurinței cu care se reduc ionii de argint la argint metalic. Cel mai adesea se utilizează dextroza (glucoză dextrogiră). În cazul argintării prin aerosoli, dat fiind specificul modului de lucru, se utilizează reducători mai puternici, cum sînt formaldehida și hidrazina.

În cazul procedului prin imersie, soluțiile conținînd drept componenți de bază, azotatul de argint și glucoza (zahărul invertit), sub aspectul concentrațiilor relative influențează procesul de formare a stratului metalic. În general, viteza de depunere crește cu creșterea concentrației ionilor de argint și a ionilor hidroxil în soluție, dat fiind că reacția de reducere are forma exprimată prin ecuația:



Creșterea valorii pH-ului, respectiv a concentrației ionilor hidroxil, contribuie de asemenea la stabilizarea soluției.

Creșterea concentrației de amoniac în soluție face să scadă viteza inițială de argintare, dar permite obținerea unor straturi mai groase, contribuind și la stabilitatea soluției. În consecință, excesul de amoniac nu este în nici un caz periculos. În schimb, nu se recomandă a se depăși cantitatea de 1,3—1,5 g/l zahăr invertit pentru că scade apreciabil grosimea maximă a stratului metalic ce poate fi obținut.

Cu temperatura, cum e și normal, crește viteza de depunere a argintului, dar dacă se urmărește obținerea de straturi cît de cît mai groase, este preferabil a se lucra între 5 și 15°C.

O soluție de argintare, care dă rezultate bune, cuprinde:

— Azotat de argint (AgNO_3)	4— 8 g/l
— Hidroxid de amoniu (NH_4OH sol. 25%)	10—20 ml/l
— Hidroxid de sodiu (NaOH)	3— 6 g/l
— Zahăr invertit (glucoză)	1,1—1,3 g/l

Lucrînd la 10°C cu o asemenea soluție, în interval de 15—20 min se formează un strat de argint cu o grosime în jur de 0,1 μm .

Pentru a lucra cu viteze mari se pot folosi și soluții concentrate, dar care nu trebuie amestecate decât la întrebuințare. Astfel, se prepară, de exemplu, o soluție care să conțină:

— Azotat de argint (AgNO_3)	20—30 g/l
— Hidroxid de potasiu (KOH)	10—15 g/l
— Hidroxid de amoniu (NH_4OH sol. 25%)	60—80 ml/l
— Glucoză	12—15 g/l

În acest caz se prepară separat soluția care conține azotatul de argint, hidroxidul de amoniu și hidroxidul de potasiu. Cealaltă soluție va conține numai glucoza, iar amestecarea soluțiilor se va face la utilizare, de obicei chiar pe suprafața de argintat.

În prezent, conductibilizarea chimică prin argintare se orientează tot mai mult spre procedeul cu aerosoli. Se pulverizează simultan două soluții care se amestecă sub forma de picături și reacționează în pelicula lichidă ce se formează și curge pe suprafața modelului.

În cele ce urmează sînt date compoziții de soluții de argintare prin pulverizare.

I. Soluția A.

— Azotat de argint (AgNO_3)	circa 10 g/l
— Hidroxid de amoniu (NH_4OH , sol. 25%)	17—18 ml/l

Soluția B

— Hidrat de sulfat de hidroxilamină	20 g/l
— Hidroxid de sodiu	5 g/l

II. Soluția A

— Azotat de argint (AgNO_3)	2—3 g/l
— Hidroxid de potasiu (KOH)	2—3 g/l
— Hidroxid de amoniu (NH_4OH sol. 25%)	8—10 ml/l

Soluția B

Glucoză pură	2—3 g/l
------------------------	---------

III. Soluția A

— Azotat de argint (AgNO_3)	6—8 g/l
— Hidroxid de amoniu (NH_4OH sol. 25%)	pînă la dispariția precipitatului.

Soluția B

— Formaldehidă (sol. 40%) 70 ml/l

Soluțiile II se utilizează, de exemplu, cu succes la fabricarea discurilor de patefon.

VI.3.5. Conductibilizarea prin metalizare în vid

Prin acest procedeu se obțin cele mai bune filme metalice pe suprafața modelelor. Sînd filme flexibile și cu o foarte bună conductivitate electrică.

Pentru acoperirea prin metalizare în vid în scopul conductibilizării modelelor se poate utiliza în principiu orice metal care nu reacționează chimic cu constituienții băi electrolitice și care se pretează sistemului de evaporare.

Cele mai utilizate metale pentru conductibilizarea modelelor prin evaporare în vid sînt cuprul și argintul, care dau filme conductoare foarte bune și sînt stabile față de marea majoritate a băilor de electroliză. Prezintă, însă inconvenientul că nu „udă” filamentele din care sînt confecționate, în majoritate, sistemele de evaporare.

Aluminiul, metalul folosit curent ca material de acoperire în metalizarea de decorație, nu este corespunzător pentru conductibilizarea modelelor galvanoplastice, deoarece reacționează chimic cu componenții majorității băilor.

Ca metodă, conductibilizarea prin metalizare în vid, prezintă ca principal dezavantaj, costul destul de ridicat al unei instalații de evaporare în vid a metalelor, precum și faptul că mărimea modelelor este limitată de gabaritul și arhitectura incintei de metalizare.

O instalație de metalizare în vid este în principal o cameră etanșă — incinta de metalizare — legată de o pompă de vid cu palete, prin intermediul unei pompe de difuzie (fig. 36).

Pompa cu paletă — așa numita pompă de vid preliminar — realizează în instalație un vid de peste 10^{-1} torr, suficient pentru amorsarea pompei de difuzie. Odată intrată în funcțiune pompa de difuzie, în 5—10 min, vidul din incinta de metalizare ajunge la 10^{-4} torr, suficient pentru o evaporare și o sublimare corespunzătoare a metalului.

În incinta de metalizare, într-o poziție care să permită așezarea modelelor la cel puțin 20 cm, se montează un filament de wolfram

în formă de coșuleț, care poate fi adus la incandescență prin curentul electric. În acest coșuleț se introduce 0,2—0,5 g din metalul cu care se face metalizarea modelului sau modelelor (de exemplu cupru). Modelul se așează în așa fel încît toate punctele suprafeței sau suprafețelor ce urmează a fi conductibilizate să fie în „bătaia” fasciculelor de atomi metalici ce vor fi emiși din evaporator. Se închide incinta și se pornește pompa de vid preliminar, care este racordată printr-o conductă secundară la incinta de metalizare. Cînd vidul a ajuns la 10^{-1} tor, se deschide vana de la capul pompei de difuzie și robinetul de evacuare și se închide conducta secundară.

Dacă pompa de difuzie a ajuns la temperatura de regim, sub vid, jetul de vapori de ulei îndreptat în spre partea de jos a pompei prin ajutajele prevăzute în acest scop, va antrenarea moleculele gazease întîlnite în cale, făcînd ca vidul să crească în timp scurt la circa 10^{-1} torr. În această ultimă fază de realizare a vidului înaintat pompa de vid preliminar este racordată la gura de evacuare a pompei de difuzie de unde preia și evacuează moleculele gazease „aduse” de vaporii de ulei ai pompei de difuzie. La prima vedere s-ar părea că pompa de vid preliminar în această situație, ar trebui să preia și să evacueze și vaporii de ulei. În realitate uleiul nu mai ajunge aici în fază de vapori. Uleiul din pompa de vid este astfel ales încît să aibă o tensiune de vapori foarte redusă, cum este de exemplu uleiul de silicoși cu minimum 12 atomi de siliciu în moleculă. Tensiunea de vapori a unui asemenea ulei este de peste 10^7 ori mai mică, la 20°C — adică în zona în care pompa de vid preliminar preia și evacuează molecu-

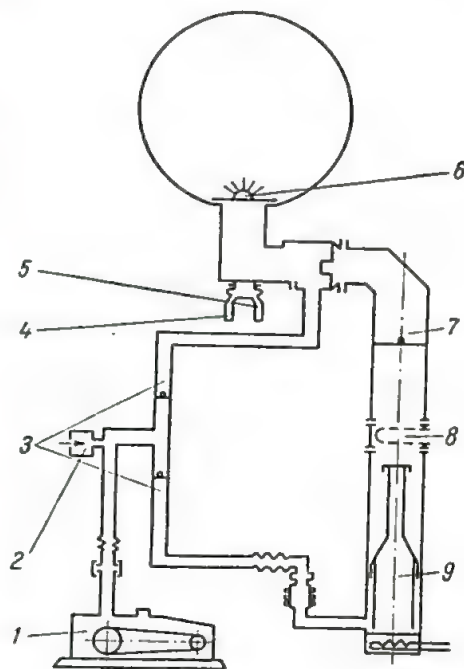


Fig. 36. Schema de principiu a unei instalații de metalizare în vid:

1 — pompă de vid preliminar; 2 — ventil; 3 — robinet cu clapetă; 4 — manometru cu termocuplu; 5 — manometru de ionizare; 6 — cupitor de evaporare; 7 — robinet cu clapetă; 8 — capcană răcită cu apă; 9 — pompă de difuzie.

lele gazoase — decît la 200°C . cît au vaporii în zona activă, adică în zona în care antrenează molecule gazoase din sistem. În acest mod, vaporii de ulei, după ce au antrenat din sistem molecule de aer rezidual, în spre partea de jos a pompei. ajungînd la peretele rece la acesteia, condensează practic total, în faza gazoasă ne-mai rămînînd decît moleculele de aer antrenate, pe care le preia pompa de vid preliminar.

Odată atins vidul necesar se pune sub tensiune firul de wolfram în așa fel încît să se realizeze, la nivelul filamentului, o temperatură în jur de $2\,000^{\circ}\text{C}$. Bucătica de cupru (metal pentru evaporat) se topește și se adună pe fundul coșulețului de wolfram de unde se evaporă intens. Vaporii de cupru degajați se vor depune pe pereții reci ai instalației, inclusiv pe suprafețele modelelor galvanoplastice, sub formă de film metalic continuu.

Metalizarea propriu-zisă durează 40—60 s. Dacă modelele trebuie metalizate de jur împrejur, ele vor fi montate pe dispozitive care să permită rotirea lor, din exterior, în tot timpul metalizării.

VII. Utilaje și instalații

În general utilajele și instalațiile din secțiile de galvanizare pot fi folosite și în galvanoplastie. Pentru a se obține depuneri metalice de calitate, în galvanoplastie se cere cu mai mare rigurozitate să fie asigurate: puritatea băilor, sub aspectul lipsei de impurități de orice fel, termostatarea băii pe tot timpul electrolizei, agitarea electrolitului pentru reîmprospătarea continuă a peliculei catodice, montarea și demontarea cu ușurință a modelelor, anozilor și dispozitivelor în baie etc.

În cele ce urmează vor fi prezentate utilajele și instalațiile de strictă necesitate.

VII.1. Surse de curent continuu

Sursele de alimentare a cuvelor de electroliză cu curent continuu sînt dinamurile și redresorii.

Dinamurile prezintă avantajul furnizării de curent perfect continuu și, în general, de putere mare. Pentru o funcționare în condiții bune, este necesar ca acestea să fie amplasate în încăperi separate, fără atmosferă corosivă, sub supraveghere.

Pentru galvanoplastie, unde în multe cazuri piesele (modelele) nu au suprafață mare, iar la nevoie se poate lucra cu densități de curent mici, fără a afecta calitatea depunerii, sînt de preferat redresorii.

La procurarea redresorilor trebuie să se țină seama de faptul că în general sînt necesare tensiuni mici și curenți mari. Dacă se lucrează simultan cu mai multe cuve de electroliză, acestea se leagă în paralel. În consecință, curentul total se cumulează și trebuie ținut seama de acest lucru pentru a stabili caracteristicile sursei de curent. Mult mai comod, dar ceva mai costisitor, este varianta asigurării de redresori proprii pentru toate sau pentru cele mai mari dintre cuvele de electroliză. Tensiunile la bornele cuvelor rar depășesc 6—9 V. În ceea ce privește curentul, trebuie să se țină seama că, de exemplu, în cazul unei băi pe bază de sulfamat se poate lucra cu densități catodice de curent de pînă la 80—90 A/dm². În consecință, ținînd cont de suprafața totală a catozilor în lucru simultan (suprafața totală pe care se depune metal simul-

tan, în dm^2). produsul dintre această suprafață și densitatea catodică maximă de curent, va da consumul de vîrf exprimat ca intensitate de curent.

VII.2. Cuvele și echipamentul lor

Sînt necesare cuve pentru electroliză, decapare, degresare, electroliză cu catozi pierduți, conductibilizare, spălare.

Dimensionarea cuvelor se face în funcție de mărimea modelelor care vor fi introduse în ele, iar numărul cuvelor necesare pentru operația de depunere galvanoplastică se va aprecia ținînd cont, pe de o parte de producția necesară, pe de altă parte, de faptul că, spre deosebire de depunerile galvanostegice, depunerile galvanoplastice durează mult mai mult (în medie 2—3 zile).

Este bine să se prevadă o cuvă de dimensiuni mari (circa 250 l) pentru realizarea unor depuneri pe modele cu suprafață mare și 2—3 cuve cu capacitatea de 25—50 l pentru piese mici, montabile în baia de electroliză printr-un ax de rotație cuplat la un motorăș de mică putere, de tipul celor care nu se încălzesc cînd funcționează sub turația lor normală.

Ca material de construcție s-a renunțat la lemn, ciment, plumb etc. Dezvoltarea industriei de materiale plastice a făcut posibilă construcția cuvelor din tablă de oțel și căptușirea lor la interior cu materiale plastice rezistente la acțiunea chimică a băii și temperatura de lucru. Căptușirea cu materiale plastice se poate face prin diferite metode și poate fi executată în cele mai bune condiții de personal specializat, însă în unele cazuri poate fi efectuată chiar de personalul atelierului de galvanoplastie. În cele ce urmează se dau indicații în acest sens.

O metodă de căptușire cu material plastic constă în placarea interioară a cuvelor metalice cu plăci din PVC semidur cu grosimea de 2—5 mm. Îmbinarea etanșă se face cu șnur (baghetă) tot din PVC cu diametrul de 2 mm, care se sudează pe muchii prin insuflare de aer cald sau se lipește cu soluție obținută din PVC clorurat, în stare de pulbere dizolvată în ciclohexanonă. Eventualele spații rămase între căptușeală și pereții din tablă ai cuvei se umplu cu nisip sau cu ipsos, pentru ca presiunea exercitată asupra căptușelii la umplerea cuvei cu soluție de electrolit să nu implice apariția unor tensiuni în zonele de îmbinare a plăcilor de PVC.

Metoda este relativ greoaie și destul de nesigură în ce privește etanșeitățile; prezintă, însă, avantajul că poate fi aplicată în cadrul atelierelor de galvanoplastie.

O altă metodă care poate fi aplicată chiar de către personalul atelierelor de galvanizare, constă în căptușirea cu poliești armați cu fibră de sticlă. La pregătirea amestecului de rășină și adaosuri din care se va confecționa căptușeala, se procedează așa cum s-a descris la executarea modelelor galvanoplastice. Cu rășina pregătită se pensulează suprafața interioară a cuvei de tablă, în prealabil curățată și degresată, se așteaptă pînă începe gelificarea stratului de rășină și se aplică o pătură de fibre de sticlă, care se presează cu ajutorul unei role. Fibrele se imprimă astfel în stratul de rășină, care își continuă procesul de polimerizare prinzînd și această umplutură. Se aplică apoi un nou strat de rășină, se așteaptă începerea gelifierii, se presează o nouă pătură de fibre de sticlă, repetîndu-se astfel operațiile, pînă la obținerea grosimii dorite.

Cu excepția bazelor puternice, căptușeala din rășini polieșterice rezistă bine și foarte bine la majoritatea mediilor și condițiilor de lucru.

Cînd operatorii au deprins oarecare experiență în metoda descrisă, în aceeași formă metalică — matriță de formare prin contact — pot fi confecționate cuve din rășină, armate cu fibre din sticlă, cu pereții suficient de groși, care după întărire sînt scoase din matrița metalică și sînt folosite drept cuve de electroliză. Cu o singură matriță metalică se pot executa toate cuvele necesare.

Atelierele specializate execută cuve prin formare prin contact, prin vidare și căptușeli prin pulverizare cu plastisoli sau prin cauciucare.

În R.S.R., Uzina de prototipuri și reparații de utilaj chimic (U.P.R.U.C.) din Făgăraș și Fabrica Anticorozivul din București execută căptușeli anticorozive pentru uzul atelierelor galvanice.

În legătură cu cuvele de electroliză trebuie să se țină seama la amplasarea acestora, că înafară de folosirea rațională a spațiului, trebuie avut în vedere pericolul de contaminare reciprocă a băilor. O baie de nichel, de exemplu, amplasată lîngă una de crom conduce inevitabil la depuneri de proastă calitate, datorită contaminării băii de nichel cu crom (v. și efectul impurităților în băile de nichel).

Echipamentul cuvelor de electroliză constă în principal din conductorii de alimentare cu curent continuu, anozii și dispozitivele de agitare a electrolitului.

Alimentarea cu curent electric pentru electroliză se face de obicei prin bare de cupru cu secțiune dreptunghiulară, conectate direct la sursa de curent continuu și terminate cu papucii montați pe bordul cuvelor. În funcție de modelele care urmează a fi intro-

duse în baie, pe papuci se sprijină barele de susținere a catozilor și anozilor, sau numai cele anodice, modelul urmînd a fi legat la borna negativă printr-un conductor flexibil sau printr-un dispozitiv culisant. Este bine să se dispună de diverse posibilități de montare a catozilor, astfel încît montarea în baie a unor modele de formă variată să nu pună probleme.

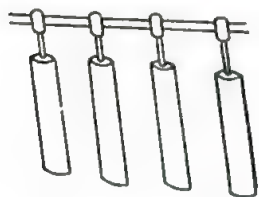


Fig. 37. Legarea anozilor de nichel.

În ce privește suspendarea anozilor, pentru un consum integral al materialului anodic, aceștia trebuie să fie complet cufundați în soluția de electrolit. În același timp trebuie avut grijă ca baia să nu poată fi contaminată cu elemente străine. Pentru realizarea acestor deziderate, este bine ca suspendarea anozilor să se facă în modul prezentat în fig. 37.

Tija prin intermediul căreia se face suspendarea anodului trebuie să nu constituie anod solubil. În acest scop, va fi confecționată din titan sau va fi izolată perfect față de soluția de electrolit printr-un strat corespunzător din material plastic (de exemplu poliester), neatacabil de soluția de electrolit în condițiile tehnologice de lucru.

În băile folosite pentru confecționarea ștanțelor pentru discurile de patefon, anozii se așază pe fundul cuvei de electroliză, alimentarea electrică făcîndu-se prin intermediul unei piese confecționată din titan și trecută etanș prin peretele orizontal al cuvei.

VII.3. Sisteme și utilaje pentru agitarea soluției de electrolit

S-a arătat în alte capitole rolul și importanța reîmproaspătării peliculei catodice. Aceasta se realizează practic printr-un sistem de agitare a soluției. În acest scop se poate aplica unul din următoarele procedee de agitare:

- prin insuflare de aer;
- prin agitare mecanică;
- prin mișcarea catodului;
- prin recircularea electrolitului.

Pentru agitarea soluției prin insuflare (barbotare) de aer, este necesar un compresor de joasă presiune (2—3 atm), amplasat de preferință în afara încăperii de electroliză. Este necesar, însă, ca aerul care intră în compresor să fie filtrat pentru a fi reținute particulele solide (praful), iar la ieșirea din compresor să fie intercalat un separator de ulei eficace.

Barbotarea se face prin tuburi din policlorură de vinil de circa 30 mm diametru, în care, pe generatoare, s-au practicat din centimetru în centimetru găuri cu diametrul de 0,5 mm, dispuse pe fundul cuvelor la distanță de circa 10 cm unul de altul. Aceste tuburi sînt racordate la conducta care vine de la compresor.

Agitarea prin barbotare de aer este eficace și se realizează tehnic destul de ușor. Prezintă inconvenientul că aerul antrenează vapori și chiar stropi (soli) de lichid, viciind atmosfera și contribuind și la evaporarea soluției de electrolit.

Pentru modelele mari, cu aspect de bazorelief, este indicată agitarea mecanică a electrolitului. Aceasta se poate realiza cu un agitator tip elice antrenat de un motor electric. Elicea agitatorului se rotește la mică distanță de suprafața modelului, împingînd electrolitul spre model.

Pentru ca toată suprafața modelului să fie sub efectul agitării este bine ca diametrul elicei agitatorului să fie suficient de mare (circa 100 mm) și turația să fie de 400—600 rot/min.

Protejarea dispozitivelor de agitare împotriva coroziunii (acțiunii chimice a băii) se face prin acoperirea acelor părți ale dispozitivului care intră în electrolit cu PVC plastifiat sau prin manșonarea axelor din oțel inoxidabil cu tub de PVC, confecționarea paletelor elicoidale din placă de PVC și în sfîrșit prin introducerea capului șurubului de fixare a elicei pe ax, într-o bucsă de material plastic.

O atenție mare trebuie acordată și evitării denaturării cîmpului electric anod-catod (efect de ecranare), pentru a nu rezulta zone fără depunerea de metal.

Dacă modelele sînt relativ mici și mai ales dacă trebuie realizată depunere de metal de jur împrejur, reîmprospătarea peliculei catodice se asigură prin rotirea catodului. Cînd modelul reprezintă o cilindricitate pronunțată, rotirea se execută comod, cu 100—300 rot/min. Anozii, în cazul rotirii catodului, nu trebuie să fie dispuși în poziții speciale; anodul, paralel cu generatoarea modelului, trebuie să aibă suprafața cel puțin egală cu a acestuia.

Dacă se lucrează cu turații mici, desprinderea bulelor de hidrogen ce eventual se descarcă pe catod (mai ales în cazul nichelului) trebuie ajutată prin introducerea de agent tensioactiv în baie.

Modele care se pretează a fi rotite în electrolit, pot fi fixate direct la dispozitivul pentru agitarea mecanică a electrolitului. Se demontează axul elicei și în locul lui se fixează tija suport a modelului. În acest caz, fixarea tijelor suport ale modelelor trebuie să se facă cu deosebită atenție întrucît intervin forțe importante care pot provoca desprinderea modelului din suport. Modelele mici și de

formă relativ cilindrică se pot fixa tot cu ajutorul tijelor suport, la motorașe mici, de tip ventilator de masă.

Alimentarea catodică a modelelor care se rotesc în timpul electrolizei se realizează printr-un inel colector în cazul în care curentul de electroliză depășește 10 A, sau prin simple lagăre, atunci când curentul este mai mic.

Într-o serie de cazuri, când nu se urmărește să se asigure o viteză mare de depunere, reîmprospătarea peliculei catodice se realizează prin transmiterea unei mișcări de du-te-vino barei catodice suspensoare, care imprimă aceeași mișcare și modelelor pe care le susține. Mișcarea se realizează prin intermediul unui excentric cuplat cu un reductor de turație la un motor electric.

O altă variantă de mișcare a catodului constă în vibrarea lui cu ajutorul unui dispozitiv vibrator alimentat direct de la rețea și la care se fixează tije-suport ale modelelor. Un astfel de sistem permite dublarea vitezei de depunere în cazul cuprării din băi acide sau în cazul depunerii nichelului, față de densitatea de curent maximă admisă în lipsa agitării.

În cazul depunerilor galvanoplastice, condițiile tehnologice impun o purificare continuă a soluției de electrolit. Din acest motiv este inevitabilă o vehiculare a electrolitului pentru trecerea lui prin filtru. Aceasta face posibil ca electrolitul să fie reintrodus în baie în imediata vecinătate a catodului, implicând o reîmprospătare a peliculei catodice.

Agitarea prin recircularea soluției se poate efectua simplu, prin folosirea unei pompe potrivite. Față de alte sisteme de agitare, prezintă avantajul unei bune omogenizări a lichidului, și a unei vicieri neglijabile a atmosferei cu substanțe nocive.

Totuși, aplicarea acestui procedeu de agitare devine rațional numai dacă este asociat cu filtrarea. Vehicularea lichidului prin filtru și retur se face cu o pompă centrifugă antiacidă, preferabil a fi confecționată din material plastic. Debitul pompei trebuie să asigure circulația de cel puțin cinci ori pe oră a lichidului din cuvă.

Așa cum s-a mai arătat, în majoritatea cazurilor pompele sînt asociate dispozitivelor de filtrare. Filtrarea, ca operație de importanță deosebită în cazul depunerilor galvanoplastice, urmărește îndepărtarea suspensiilor solide din soluția de electrolit. O primă măsură pentru micșorarea cantității acestor suspensii constă în îmbrăcarea anozilor în saci din țesătură rezistentă la acțiunea băii (în general țesături din fire sintetice). Sacii vor reține în cea mai mare măsură nămolul anodic, împiedicînd atît împrăștierea lui în

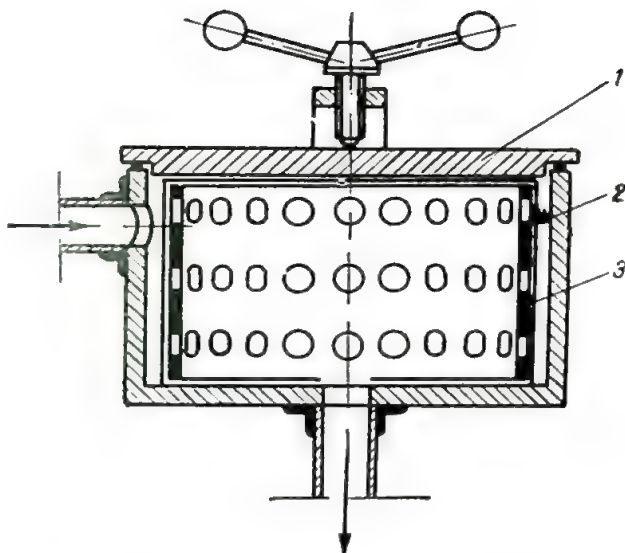


Fig. 38. Cartuș de filtrare cu sac filtrant:
1 — capac; 2 — sac din pînă antiacidă; 3 — cilindru perforat.

electrolit și deci perturbarea formării depozitului catodic, cît și colmatarea filtrului.

Filtrele pot fi de diferite tipuri. Un filtru simplu, ușor de confecționat și care dă rezultate satisfăcătoare este prezentat în fig. 38. Cadrul de suspensie al filtrului propriu-zis este confecționat din oțel inoxidabil sau, mai bine, din oțel căptușit cu material plastic rezistent la acțiunea băii. Sacul filtrant se confecționează din pînă antiacidă, mai precis dintr-o țesătură care să reziste atît la acțiunea soluției de filtrat, cît și la presiunea de pompare. Chiar dacă țesătura ca atare nu are proprietăți filtrante corespunzătoare, ea poate fi pregătită în acest scop în modul următor:

Se face o suspensie din circa 0,1 kg fulgi de azbest în 10 l apă distilată. Suspensia se recirculă prin sacul filtrant pînă rezultă apa limpede, ceea ce înseamnă că fulgii de azbest s-au fixat în strat uniform pe suprafața de filtrare. Se recomandă ca, în prealabil, fulgii de azbest să fie ținuți 2—3 ore în acid clorhidric diluat și apoi spălați cu apă distilată, pentru eliminarea anumitor minerale care ar putea să se dizolve în soluția de electrolit.

Peste stratul de fulgi de azbest, depus în modul arătat, este indicat să se depună și un strat de cărbune activ, circulând în același mod prin filtru, o suspensie apoasă care conține 70—100 g cărbune activ. Cărbunile se fixează pe stratul de fulgi de azbest, măbind capacitatea adsorbantă a filtrului. Astfel, un filtru pregătit în acest mod, pe lângă filtrarea propriu-zisă, realizează și o purificare a electrolitului prin reținerea prin adsorbție a unor impurități metalice (metale grele) precum și a substanțelor organice.

Cu timpul, stratul filtrant se colmatează datorită suspensiilor din electrolit pe care le reține. Pentru regenerarea lui se circulă apă prin filtru, în sens invers filtrării, pînă se spală bine, încît rămîne numai țesătura (sacul), după care se refac straturile de fulgi de azbest și de cărbune activ, în modul arătat.

Firmele de specialitate livrează filtre de diferite tipuri. În multe cazuri, ca material filtrant se folosește în aceste filtre, hîrtia de filtru. Modul de funcționare, întreținere etc., a unor asemenea filtre sînt date în prospectul care însoțește utilajul.

VII.4. Sisteme de încălzire a băilor

Despre influența temperaturii asupra calității depozitelor metalice s-a vorbit. Din prezentarea băilor de electroliză rezultă că într-adevăr, cu excepția băilor pentru depunerea cuprului din soluții acide, toate băile trebuie să fie încălzite.

Încălzirea se poate face prin intermediul unui agent purtător de căldură, care în cazul băilor galvanice poate fi aburul sau apa caldă sau direct, cu rezistențe electrice. Dacă atelierul are la dispoziție în permanență aburi sau apă caldă, este economică folosirea lor pentru încălzirea băilor. În acest caz, agentul de încălzire va fi circulat prin niște serpentine din plumb dispuse în cuvele în care se face încălzirea.

Acest sistem de încălzire implică și unele inconveniente. Metalul din care este confecționată serpentina poate constitui o sursă de impurificare a băii de electroliză. În afară de aceasta, termostatarea este mai dificilă. La depunerile galvanoplastice sistemul de încălzire trebuie să asigure o menținere a temperaturii băii la o valoare optimă, constantă, cu variații de $\pm 1^\circ$. Variații mai mari ale temperaturii în timpul formării depozitului metalic pot afecta mult calitatea depunerii. Dacă încălzirea se realizează prin intermediul unui purtător de căldură, menținerea temperaturii în limite

atît de strînse nu este posibilă. Pentru acest motiv, cît și ținînd cont de faptul că băile de electroliză nu conțin cantități de soluții exagerat de mari care să necesite un consum mare de energie pentru încălzire, este mai recomandabilă încălzirea cu ajutorul rezistențelor electrice. În general, sînt satisfăcătoare rezistențe electrice de putere între 500 și 3 000 W.

Rezistența calculată în funcție de necesarul de calorii, se poate confecționa în cadrul unității de producție. Înfășurată pe un suport ceramic, se introduce împreună cu acesta într-o țevă metalică închisă la unul din capete și emailată la exterior cu un email rezistent la acțiunea băii. Amplasarea rezistenței în cuva de electroliză trebuie să se facă în așa fel încît să nu ecraneze catodul.

Termostarea se realizează cu un traductor de temperatură, care poate fi manometric, cu termocuplu, cu termorezistență etc.

În cazul traductorului manometric, un rezervor cu alcool introdus în electrolit, este în legătură, prin intermediul unui capilar, cu un tub burdon. Variațiile de volum datorate variațiilor de temperatură ale alcoolului din rezervor, respectiv a băii de electroliză, modifică raza de curbură a tubului burdon și implicit poziția acului indicator al acestuia. La atingerea acului de reperul care indică temperatura necesară, se închide un circuit electric care debitează un curent suficient pentru cuplarea unui releu intermediar care, la rîndul lui, decuplează releul introdus în circuitul rezistenței de încălzire a băii.

Dacă elementul sensibil la temperatură este un termocuplu, forța electromotoare a acestuia este măsurată cu un milivoltmetru cu contacte secundare, cu scala în grade Celsius și care cuplează sau decuplează releul care alimentează rezistența de încălzire în funcție de tensiunea termoelectromotoare, implicit în funcție de temperatura electrolitului.

VII.5. Electroliza pe catozi „pierduți”

Cu toate că se aplică mai ales în cazul băilor pentru depunerea nichelului, fiind vorba de un utilaj se va trata în acest capitol.

Prin filtrare în modul arătat, se îndepărtează din soluția de electrolit îndeosebi suspensiile solide. Impuritățile conținute sub formă de ioni metalici rămîn în continuare în soluție. În cazul depunerilor galvanoplastice sînt implicate cantități relativ mari de material depus, pe durate de electroliză destul de lungi. În această situație posibilitățile de impurificare a băii cresc. Asociind la aceasta limitele de impurități metalice mult mai reduse decît

în cazul băilor curente de galvanizare, rezultă clar necesitatea eliminării continue a unor asemenea impurități. Pentru a ilustra mai sugestiv necesitatea purificării, să considerăm că pentru prepararea băii s-au folosit substanțe pure și în plus s-au luat toate măsurile ca baia să nu fie contaminată. Se lucrează în condiții care să asigure obținerea unor depuneri de calitate. Se constată practic că prima piesă electroformată este bună. A doua, însă, este mai puțin bună, iar a treia; a patra sau a cincea (în funcție de cantitatea de metal depus), este rebutată. La prima vedere pare că nu există nici o explicație a scăderii calității depunerii, dar dacă se observă că anodul de înaltă puritate (99,9%) conține 0,1% impurități constând în general din metale impurificatoare, acestea vor trece în soluție prin dizolvare anodică, calitatea regresivă a depunerilor nu mai pare întâmplătoare, nici nu surprinde. După o electroliză în care s-a depus 1 kg metal pe catod, în baie s-a introdus circa 1 g de impurități metalice, ceea ce în cazul depunerilor galvanoplastice este mult (v. băile de electroliză, p. 59). Pe de altă parte, depunerile fiind în straturi groase, problema depunerilor de ordinul kilogramelor este ceva curent.

Apare de aici necesitatea eliminării pe cât posibil a ionilor metalici care deranjează. Operația se efectuează prin așa-zisa electroliză pe catodi pierduți. Procedul constă efectiv din supunerea soluției la electroliză într-o cuvă separată, în așa numitul *decuprator*, dispus în circuitul de circulare a soluției pentru purificare. Cuvă, de formă obișnuită, are montate ștuțurile de intrare și ieșire a soluției în așa fel, încît să asigure un drum cît mai lung electrolitului în cuvă. Se folosesc anodi de nichel și catodi din tablă de fier nichelată, plisată, dispuși în cuvă alternativ, la distanțe de 10 cm.

Detalii despre condițiile de lucru și impuritățile care se înlătură din soluție sînt prezentate la băile de depunere a nichelului.

Eficacitatea decupratorului poate fi constatată simplu vizual. Depunerile pe catozii plisați sînt închise la culoare, casante, cu tensiuni interne mari. Dacă este liniște în atelier și decupratorul este în funcțiune, din cînd în cînd pot fi auzite zgomote care însoțesc fisurarea depozitului ce se formează pe catozii plisați.

VIII. Tratarea apelor reziduale

Necesitatea tratării apelor reziduale în orice ramură a industriei este o problemă care nu mai are nevoie de argumente, înscriindu-se în cadrul măsurilor generale ce se iau în vederea protejării mediului ambiant împotriva poluării.

Desigur, acest tratament duce la creșterea prețului de cost al produsului finit. Dar, întrucît nu poate fi evitat, problemele care se pot pune sînt numai de a găsi soluții tehnice cît mai economice și ușor de aplicat.

Printre măsurile de reducere a costului tratării apelor reziduale din secțiile de galvanizare în general, se înscriu:

1. O corectă proiectare și construcție a sistemului de circulație a acestor ape, care să asigure o separare a soluțiilor conținînd cianuri, de cele conținînd crom, primele fiind alcaline, ultimele acide. Este indicat ca soluțiile conținînd ioni CN^- să fie colectate împreună cu apele alcaline (leșii de la degresare etc.), iar cele care conțin ioni Cr^{6+} , împreună cu apele acide (ape de la decapări, scurgeri de la băi acide etc.).

2. O măsură deosebit de eficace, care se extinde tot mai mult, constă în renunțarea pe cît posibil la băi în a căror compoziție intră componenți foarte toxici. În primul rînd se urmărește în acest sens evitarea la maximum a băilor pe bază de cianuri.

În cazul depunerilor galvanoplastice problema se simplifică și mai mult sub aspectul costului tratamentului apelor reziduale, datorită specificului său. Urmărind fluxul tehnologic, comparativ cu cel al unei secții de galvanizare obișnuită rezultă:

— degresarea și decaparea, care într-o secție de galvanizare obișnuită dețin o pondere mare, în galvanoplastie aproape că nu sînt necesare (doar în cazuri speciale), încît practic nu se pune nici problema apelor reziduale la aceste operații;

— piesele supuse la electroliză (pentru acoperire) în secțiile de galvanizare sînt ținute în cuve un timp relativ scurt; aceasta înseamnă o mare frecvență a introducerii și scoaterii pieselor în și din baia de electroliză, cu pierderile inerente de electrolit prin antrenare, stropire etc. În cazul depunerilor galvanoplastice elec-

troliza durează zile întregi. Schimbarea modelelor pe care se efectuează depunerea se face la 3—4 zile. Implicit pierderile de electrolit prin antrenare vor fi foarte mici;

— condițiile de electroliză implică în cazul depunerilor decorativ-protectoare, băi în a căror compoziție intră mulți agenți de adaos. Prezența lor, cumulat cu tehnologia, duce la situații când o baie se consideră epuizată — deci trebuie înlocuită. Se pun probleme de recuperare și de epurări a unei asemenea băi.

Depunerile galvanoplastice de calitate, după cum s-a văzut, se obțin în absență de adaosuri și de impurități. Se lucrează cu filtrare continuă pentru separarea suspensiilor solide și cu electroliză continuă cu catozi pierduți pentru îndepărtarea ionilor metalici străini. În aceste condiții, baia practic „nu are moarte”. Nu se ajunge la băi epuizate. Periodic se efectuează doar corectarea băilor.

Ținând cont de aceste aspecte specifice, precum și de faptul că în cele prezentate s-a urmărit evitarea aproape integrală a băilor pe bază de cianuri, aspectele tratării apelor reziduale se simplifică mult, mai ales sub aspectul consumurilor de substanțe pentru aceste tratamente, deci a prețului de cost. Întrucât există totuși noxe în pondere mică care trebuie să fie distruse, în cele ce urmează vor fi prezentate metodele de tratare și consumurile specifice.

VIII.1. Tratarea apelor reziduale cianurice

Încă nu s-a găsit o baie care să permită înlocuirea băilor cianurice pentru depunerea electrolitică a argintului, încît un ateliér de galvanoplastie poate avea și asemenea băi. La scoaterea modelelor din baia de electroliză, chiar dacă vor fi ținute deasupra cuvei pentru scurgerea electrolitului antrenat, modelul cu depunerea va fi trecut în mod obligator într-o cuvă de spălare, pentru îndepărtarea integrală a urmelor de electrolit. Vor rezulta, în cuva de spălare, ape conținînd cianuri (toxice). Aceste ape trebuie trimise pe conducte proprii la un rezervor ermetic închis, în care există un exces de alcalii astfel încît pH-ul să fie în jur de 12.

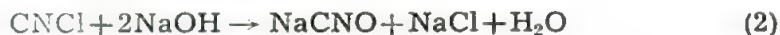
Orice ape care conțin alcalii (de la degresări etc.) pot fi conduse prin același sistem de conducte, în același rezervor. Periodic, cînd s-a acumulat o anumită cantitate de ape reziduale conținînd cianuri, se procedează la tratarea lor pentru distrugerea ionului CN^- .

Ca agenți de tratare se pot folosi: clorul gazos, hipocloritul de sodiu sau de calciu, ozonul.

Din punct de vedere tehnologic tratamentul se poate efectua discontinuu, pe loturi, sau continuu.

Atît în proces continuu, cît și pe loturi, procesul chimic de oxidare și cantitățile necesare sînt date pentru fiecare tip de reacție:

Oxidarea cu clor gazos

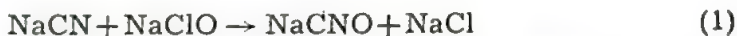


Reacția (1) este o oxidare parțială și decurge cu viteză mare (practic instantanee) la orice pH. Viteza reacției (2), de hidroliză a clorcianului, depinde mult de pH, și anume, la $\text{pH} \geq 11$ hidroliza este completă în cîteva minute. La $\text{pH} = 10,5$ viteza scade apreciabil, iar la $\text{pH} < 10,5$ nu trebuie să se lucreze, întrucît clorcianul (clorura de cianogen) este deosebit de toxic. A treia reacție este reacție de oxidare totală. Viteza acestei reacții este mai mare la $\text{pH} = 7,5-8$ (10—15 min), însă prevederea impune menținerea pH-ului la valori ridicate chiar cu riscul ca reacția să aibă loc în 30—60 min.

În timpul tratării cu clor și cu NaOH este necesară agitarea. Consumul de materiale:

8 kg Cl_2 și 7,3 kg NaOH pentru 1 kg CN^- sau 3,5 kg Cl_2 și 3,2 kg NaOH pentru 1 kg NaCN, respectiv, 3,2 kg și 3,0 kg NaOH pentru 1 kg KCN.

Oxidarea cu hipoclorit



Intrucît în acest procedeu nu se formează clorcian, iar cianatul de sodiu este de circa 1 000 ori mai puțin toxic decît cianul, se lucrează la $\text{pH} = 8,5-10$. Pentru perfectarea reacției (2) este necesar un exces de hipoclorit, de circa 10%.

În locul hipocloritului de sodiu se poate folosi hipoclorit de calciu.

Intrucît soluțiile de hipocloriți se apreciază după conținutul de clor liber, care poate varia în timp, este indicat să se determine cantitățile necesare de fiecare dată, în modul următor: într-un pahar conic se introduc 100 ml soluție reziduală. Dintr-o

biuretă se titrează cu soluție de hipoclorit (de sodiu sau de calciu) pînă cînd, luînd cu bagheta o picătură și punînd-o pe o hirtie de filtru îmbibată cu iodură de potasiu și amidon, dă o colorație albastră neagră (nu neagră).

Necesarul de hipoclorit este dat de numărul de mililitri cu care s-a titrat, exprimat în litri, pentru 100 l soluție reziduală.

Eficacitatea tratamentului apelor reziduale se verifică prin controlul analitic. Cînd nu mai conțin ioni CN^- se aduce pH-ul la 7—7,5 prin adăugare de ape acide sau chiar un acid, după care se pot deversa în rîu.

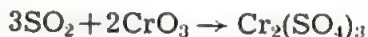
VIII.2. Tratarea apelor reziduale cu acid cromic

Ca și în cazul băilor cianurice, se pune problema apelor rezultate la spălarea modelelor după scoaterea lor din baia de electroliză. Asemenea ape au caracter acid și conțin ioni de Cr^{6+} . Tratarea lor constă în reducerea cromului hexavalent la crom trivalent și precipitarea acestuia sub formă insolubilă pentru a putea fi separat de ape.

Dat fiind caracterul acid al acestor ape, trebuie să se țină seama că nu este permisă ca acestea să ajungă peste ape cianurice, întrucît s-ar pune în libertate acid cianhidric — volatil (fierbe la 27°C). Se impune, prin urmare, să existe circuit separat pentru aceste ape, circuit care poate fi comun cu al apelor reziduale de la toate băile de electroliză acide. Colectarea lor trebuie făcută de asemenea într-un rezervor pentru ape acide, în care, periodic se va aplica tratamentul de epurare.

Reducerea cromului hexavalent se poate face cu: bioxid de sulf, metabisulfat, sulfat, sulfat acid, sau sulfat feros.

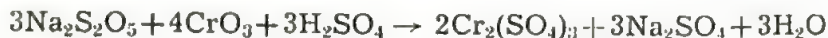
Reducere cu bioxid de sulf



Consumul de bioxid de sulf este de circa 1 kg SO_2 pentru 1 kg CrO_3 , sau 2 kg SO_2 pentru 1 kg Cr^{6+} .

Reacția decurge cu viteză mare la pH=2—3 și, în cursul procesului, nu se formează nămol, ceea ce constituie un avantaj.

Reducere cu metabisulfat



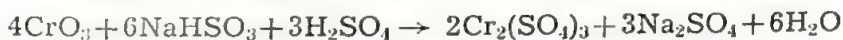
Consumul de materiale este de circa 1,5 kg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ și 0,75 kg H_2SO_4 pentru 1 kg CrO_3 , sau cantități duble, dacă referirea se face la Cr^{6+} .

Reacția decurge bine la $\text{pH} \approx 2,5$.

Observație. Cantitatea de acid sulfuric poate fi mult mai mică sau chiar să nu fie nevoie să se adauge, dacă soluțiile (apele) reziduale conțin cantitățile necesare de acizi.

În cazul tratării cu metabisulfite, sulfite, sulfite acid sau sulfat feros, este necesară agitarea, pentru amestecarea intimă a reactanților.

Reducerea cu sulfite și cu sulfite acid de sodiu



Consumul de material este de circa 1,9 kg Na_2SO_3 și 1,5 kg H_2SO_4 pentru 1 kg CrO_3 , sau respectiv, 1,6 kg NaHSO_3 și 0,75 kg H_2SO_4 pentru 1 kg CrO_3 .

Este necesară agitarea, iar pH -ul soluției trebuie să fie 2—3.

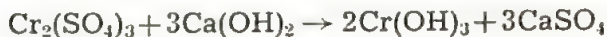
Reducerea cu sulfat feros (calaican)



Consumul de sulfat feros, exprimat sub formă de calaican, este de circa 8,5 kg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pentru 1 kg CrO_3 și respectiv 3 kg H_2SO_4 . Reacția decurge bine la $\text{pH} = 2—3$. Se formează cantități însemnate de nămol.

Dat fiind necesarul de agent reducător relativ mic în cazul lucrărilor de galvanoplastie, se poate utiliza oricare din metodele prezentate. Totuși, folosirea sulfatului feros, din cauza nămolului ce se formează, nu ar fi justificată decât în cazul când atelierul de galvanoplastie este în vecinătatea unui atelier de galvanostegie, de la care se pot lua ape reziduale de decapare, ape acide, care conțin sulfat feros.

Precipitarea cromului se poate face cu hidroxid de sodiu, hidroxid de calciu sau carbonat de sodiu:



Reacțiile de precipitare a $\text{Cr}(\text{OH})_3$ decurg cantitativ la $\text{pH}=7,5-9$. Trebuie ținut seama de faptul că la $\text{pH}>9$, hidroxidul cromic începe să se dizolve din nou, ceea ce nu trebuie să se întâmple. Din acest motiv, trebuie să se urmărească alcalinitatea, în mod special în cazul precipitării cu hidroxid de sodiu.

În cazul folosirii laptelui de var sau a sodei calcinate, acest risc scade mult. Dacă asociem și costul mai redus al acestor materiale rezultă că e mai avantajos a se lucra cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sau Na_2CO_3 . Dacă, însă, se dorește recuperarea cromului, nu este indicat să se lucreze cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, întrucît se depun împreună $\text{Cr}(\text{OH})_3$ și CaSO_4 , ambele precipitînd în același proces chimic.

Consumurile specifice de materiale, exclusiv alcaliile necesare aducerii soluțiilor de la $\text{pH}=2-3$ la $\text{pH}=7,5-8$, sînt de 1,2 kg NaOH , respectiv 1,1 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sau 1,6 kg Na_2CO_3 , pentru 1 kg CrO_3 .

După precipitarea $\text{Cr}(\text{OH})_3$, apele cu $\text{pH}\approx 7,5-8$, separate prin decantare, pot fi deversate în riuri. Decantarea se face în timp, în decantoare construite anume în acest scop.

*

* *

În afara apelor reziduale cianurice și cromice, pot exista diferite ape acide sau alcaline, care, dacă nu conțin componenți toxici, se neutralizează reciproc sau se folosesc neutralizanți ieftini: oxid de calciu, lapte de var, carbonat de sodiu sau de calciu etc., sau respectiv acizii cei mai ieftini și mai accesibili.

Se pune problema, însă, ca asemenea ape să nu conțină ioni ai anumitor metale în cantități nepermise. Îndeosebi metalele grele sînt cele pentru cari se pun restricții. Întrucît, după cum s-a văzut, atît în cazul apelor cianurice, cît și a celor cromice, se ajunge în final la $\text{pH}=7,5-8$, la aceste valori ale pH -ului, ionii metalelor grele care pot fi prezenți (Cu , Ni , Zn etc.) precipită, și prin decantare vor putea fi separați de ape.

IX. Aplicațiile galvanoplastiei

Într-o primă clasificare, piesele obținute pe cale galvanoplastică se pot împărți în scule, produse și părți componente ale unor produse.

Sculele pot fi matrițe pentru prelucrarea materialelor plastice, ștanțe pentru plăcile de picup, forme de turnare pentru metale cu punct de topire sub 1 000°C, cilindri pentru imprimarea diverselor texturi pe piele, carton, folii, pastile pentru partea activă a frezelor și burghiilor, cilindri de imprimare pentru industria poligrafică, măști pentru vopsirea prin pulverizare, pentru metalizare în vid și chiar site serigrafice.

Printre produse se pot enumera copiile galvanoplastice după obiecte de artă, tot felul de obiecte de menaj, ghiduri de undă, tuburi Pitot, oglinzi etc.

Ca părți componente ale unor produse sau semifabricate, pot fi amintite meșele pentru baterii alcaline, meșele pentru mașinile de bărbierit electrice, grile pentru tuburi electronice, plăcile placcate cu cupru pentru circuitele imprimate etc.

IX.1. Folosirea galvanoplastiei în matrițerie

Cu toate că aplicațiile galvanoplastiei sînt diverse, atunci cînd se vorbește despre excepționalele posibilități ale lucrului prin galvanoplastie se are în vedere, în primul rînd, aportul acesteia la confecționarea unei game largi de matrițe.

Principalul beneficiar al aplicării galvanoplastiei este industria prelucrătoare de materiale plastice, unde zilnic se confecționează sute de matrițe. Pentru a ilustra avantajele economice pe care le aduce confecționarea matrițelor pentru prelucrarea materialelor plastice prin metoda galvanoplastică, față de procedeul prin prelucrare mecanică, prezentăm cîteva cifre comparative, rezultate din practică. În cazul confecționării a patru tipuri diferite de matrițe printr-un procedeu și prin celălalt, reducerea, numai la manoperă, este în general de peste 30% (tabelul 16).

În cazul formării materialelor plastice prin injecție, condițiile de lucru sînt severe. Presiunea cu care trebuie introdus materialul

în matriță, pentru a umple complet cuibul, este de ordinul sutelor de atmosfere, implicind o presiune de închidere a matriței cel puțin egală. Aderența piesei injectate în cuib este mare și la fiecare extragere matrița este solicitată odată în plus.



Tabelul 16

Reducerea de manoperă la confecționarea matrițelor de injecție prin metoda galvanoplastică

Tipul matriței	Manopera necesară		Reducerea de manoperă	
	Prin prelucrare mecanică ore	Prin metoda galvanoplastică ore	ore	%
I	722	457	265	36,7
II	335	205	130	38,8
III	514	362	152	29,6
IV	507	362	145	28,6

Cu toate condițiile severe de lucru, matrițele cu cuib galvanoplastic dau rezultate bune și pot fi folosite la un număr de 10—100 mii injecții, în funcție de calitatea cerută pieselor. Pentru confecționarea matrițelor de injecție s-au propus și se folosesc diverse tehnologii și nu de puține ori matrițerii au dat dovadă de multă ingeniozitate.

Specific confecționării matrițelor cu cuiburi galvanoplastice este necesitatea conlucrării eficiente a unor meseriași cu calificări în direcții mult diferite. Astfel, în timp ce modelorul trebuie să cunoască și să țină seama de condițiile în care depunerile galvanoplastice se formează bine, galvanizatorul trebuie să cunoască și să ia măsuri ca cuiburile galvanoplastice să reziste la condițiile de lucru, iar matrițerul trebuie să fie familiarizat cu tehnici care de multe ori nu-i sînt la îndemînă. Esențial este ca prescripțiile tehnologice să fie respectate întocmai, altfel se poate întîmpla ca matrița, după ce a fost executată, să nu reziste încă de la primele injecții sau, ceea ce este la fel de rău, să nu facă față la numărul programat de injecții. De exemplu, dacă modelorul execută modelul cu o muche scuțită spre interior, în această zonă depunerea va fi foarte subțire și acest lucru, ori implică manoperă în plus, ori conduce la un rebut. Dacă cel care încastrează cuibul galvanoplastic în zamac sau în alt material folosit ca umplutură, face această operație neatenț, pot rămîne goluri în material sau porțiuni cu aderență slabă; acest lucru se poate constata doar la încercarea matriței.

Confecționarea unei matrițe cu cuiburi galvanoplastice pentru injecție se poate face în modul următor. Se execută pe un model un cuib galvanoplastic din nichel sau nichel aliat cu cobalt. Cuibul respectiv se taie manual sau prin frezare la nivelul planului de separație, sau se execută altă operație necesară extragerii modelului din cuib. Înainte de această operație, dacă este cazul, se încarcă cu alamă, cu ajutorul unui pistol oxiacetilenic, zonele cuibului care, datorită poziției pe care o au, nu sînt suficient de groase. Se umple cuibul cu nisip de turnătorie, se usucă la temperatura indicată pentru nisipul folosit. Se lipesc, după aceea, tot prin alămire, arcame — practic niște șuruburi pentru lemn de 15—20 mm lungime — pe partea inactivă a cuibului; se introduce și se fixează cuibul într-o formă metalică adecvată și se toarnă peste el zamac (fig. 39).

Pentru a nu avea goluri în zamac, forma de turnare trebuie încălzită la 300—350°C, înainte de turnare, iar pe timpul acestei operații, este bine să se vibreze ansamblul. Zamacul se toarnă în formă, în vină subțire, printr-un jgheab, în așa fel încît cuibul să

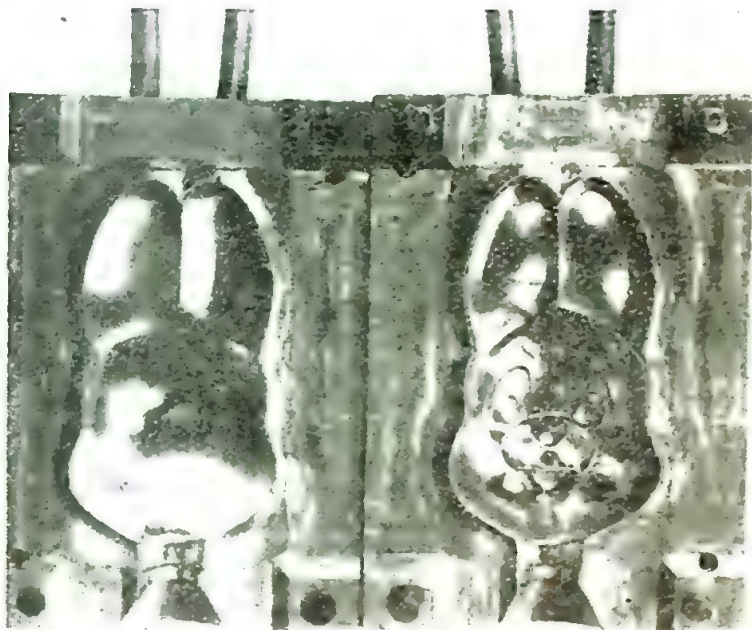


Fig. 39. Matriță pentru suflare cu coajă de nichel electroformată, montată într-un cadru de oțel, cu umplutură de rășină epoxidică armată cu microfere de sticlă.

fie împrejmuit. Zamacul nu trebuie să fie încălzit mult peste temperatura de topire pentru că, la o încălzire prea ridicată, unele componente ale aliajului se oxidează, compromițind calitatea piesei.

În întreprinderile unde matrițe cu cuib galvanoplastic se fac în serie mare, turnarea zamacului se face sub presiune, cu personal specializat.

Deoarece zamacul are coeficient de contracție mai mare decât nichelul, porțiunile concave care ajung la nivelul planului de separație, trebuie prevăzute neapărat cu ancore, cu cel mult un centimetru sub secțiune, altfel, cuibul de nichel strins în cămașa de zamac se va desprinde de aceasta. Un mod de prindere a cuibului galvanoplastic în zamac se poate observa în fig. 40.




Fig. 40. Pastilă de injecție din nichel electroformat, încastrată în zamac, pentru tocuri de pantofi.

Cuibul încastrat în zamac se prelucrează prin așchiere și poate fi montat în matriță ca atare sau după ce a fost încastrat la rîndul lui într-o cămașă de oțel.

Cuibul de nichel încastrat în zamac se poate croma dur și operația este indicată în cazurile în care detaliile de relief nu sînt importante și nu se cer toleranțe strînse.

În funcție de forma piesei care urmează a fi turnată, în multe cazuri doar unul dintre cele două blocuri constitutive ale matriței este galvanoplastic. Cel în care detaliile de suprafață sînt mai puțin importante, se confecționează din oțel sau din zamac. Zamacul poate fi preformat în cuibul galvanoplastic, cu care în final va constitui negativul obiectului care urmează a fi injectat.

În cazul matrițelor pentru formarea prin suflare a corpurilor cave, condițiile de lucru nu sînt la fel de severe ca la injecție și de multe ori umplutura din zamac poate fi înlocuită în bune condiții cu rășini epoxidice sau poliesterice (v. fig. 41). În acest caz se procedează în modul următor. Se extrage modelul din cuibul gal-

vanoplastic. Dacă este cazul, depunerea electrolică se încarcă cu alamă (dacă este din nichel), la nivelul planului de separație. Se secționează cuibul și se aduce, prin frezare sau manual, puțin

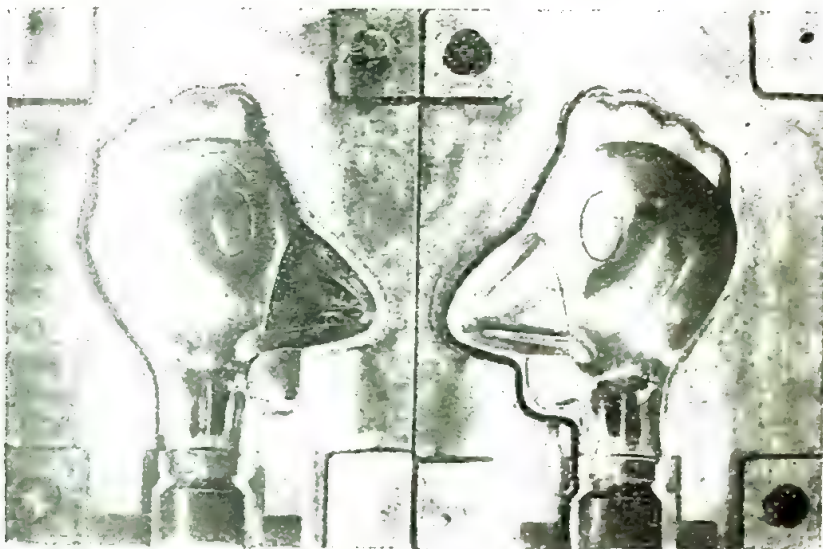


Fig. 41. Matriță pentru suflare, din nichel electroformat, încăstrată în zamac.

peste cota finală ($+0,2 \dots +0,3$ mm). Se umplu cele două părți obținute prin secționarea cuibului, cu nisip de turnătorie, se usucă la circa 200°C și se încastrează în zamac sau în rășini sintetice.

În cazul în care se folosesc rășinile sintetice ca material de umplutură, matrița trebuie prevăzută cu o coloană de răcire prin cositorirea sau alămirea unei țevi de cupru, cu diametrul de 6 mm, pe suprafața inactivă a cuibului, prin care, în timpul exploatării matriței, va circula apă.

Având în vedere simplitatea confecționării matrițelor pentru formarea prin extrudare și suflare a corpurilor cave, precum și condițiile de lucru, este recomandabil ca aplicarea tehnologiei de execuție a matrițelor cu cuib galvanoplastic să înceapă cu matrițe pentru suflare, defectele mici neavând efecte importante.

În afară de matrițe pentru injecția și suflarea materialelor plastice, se pot confecționa ușor matrițe pentru presare, pentru imprimarea a diferite testuri pe materiale plastice. În acest caz, de obicei se execută o coajă galvanoplastică de circa 1 mm grosime

și aceasta se lipește pe o placă de oțel, fie prin lipire metalică, fie cu rășini epoxidice aderente. Ca și în celelalte cazuri, se pot da o serie de detalii de execuție, dar acestea se rezolvă de cele mai multe ori fără a fi nevoie de o documentare anume, prin experiența profesională a celor ce lucrează în matrițerie cu cuiburi galvanoplastice.

IX.2. Confecționarea măștilor

În ultimul timp, decorarea unor piese din diverse materiale, mai ales din materiale plastice, se face din ce în ce mai des prin vopsire prin pulverizare sau prin metalizare cu ajutorul unor măști galvanoplastice.

Pe câteva piese din cele care trebuie vopsite sau metalizate, se depune un strat de 0,3—0,5 mm, de obicei din cupru sau chiar din nichel. Se desprinde coaja galvanică de pe piesa care a constituit model și se decupează porțiunile prin care urmează a se vopsi piesa. În cazul în care o decupare manuală este greoaie sau nu corespunde calitativ, și se poate suprapune pe mască un clișeu fotografic, se procedează în felul următor: se acoperă piesa cu un strat fotosensibil, de obicei alcool polivinilic 100 g și bicromat de amoniu 8—10 g la 1 l apă distilată. Se usucă la întuneric, la 20—40°C, se montează sub clișeul fotografic, confecționat în scopul executării măștii și care este opac în dreptul zonelor din coaja galvanică ce trebuie să fie îndepărtate și se supune la lumină ultravioletă sau la un bec de 500 W, timp de 15—30 min.

În porțiunile luminate, datorită bicromatului, stratul fotosensibil reticulează, devenind insolubil în solvenți, iar cel neexpus, se îndepărtează cu apă.

Se introduce masca în cuptor la 180°C, timp de 10—20 min și apoi în soluție de clorură ferică (300 g/l), la temperatura camerei. În funcție de grosimea măștii, în 10—30 min, zonele de pe care filmul de alcool polivinilic s-a îndepărtat, se dizolvă în clorură ferică, masca fiind bună de folosit. Se va obține un contur cu atât mai fin, cu cât grosimea peretelui măștii va fi mai mică.

Procedeul se aplică și în cazul confecționării meșelor pentru baterii alcaline și pentru mașini electrice de bărbierit, suportul metalic pe care se realizează depunerea fiind o bandă de oțel inoxidabil, pe care, cu lac fotosensibil, s-au izolat porțiunile în care foița electroformată, trebuie să apară ca decupată.

IX.3. Confecționarea ștanțelor pentru plăcile de picup

Pe ceară sau, în ultimul timp, pe discuri de material plastic cu proprietăți mecanice adecvate, se formează, cu ajutorul unui ac, oscilații cu amplitudinea de pînă la 25 μm , care reprezintă înregistrarea unor sunete. Pe aceste discuri gravate, se aplică un film conductor, de obicei prin metalizare în vid sau prin argintare prin pulverizare. Se introduce într-o baie de cuprare acidă sau în baie de nichelare și se formează prima piesă galvanoplastică. Pe aceasta, după ce a fost pasivată cu albumină, se confecționează cîteva „pozitive” — care deja pot fi ascultate — și acestea sînt folosite pentru confecționarea unui număr suficient de ștanțe.

Ștanțele se confecționează din nichel, putîndu-se îngroșa coaja galvanică în băi de cuprare. Ștanța obținută se lipește pe o placă suport, care se poate monta în presă. Cu fiecare ștanță se pot executa cel puțin 1 000 de presări, fără nici un accident. Dacă ținem seama că imperfecțiuni nu mai mari de 2 μm compromit ștanța, numărul de plăci de picup ce se pot executa cu o singură ștanță reprezintă o performanță.

Pentru a obține ștanțe pentru plăcile de picup cu calități corespunzătoare, este nevoie de multă pricepere, iar operatorul trebuie să stăpînească în așa măsură proprietățile băilor și influența parametrilor de lucru, încît să formeze depozite cu caracteristici în limite foarte severe.

IX.4. Confecționarea copiilor de pe obiecte de artă

Aceasta este cea mai veche aplicație a galvanoplastiei și a rămas și în prezent cea mai eficientă metodă pentru obținerea după obiecte de artă a unor copii de calitate, în cupru, argint sau aur.

Cînd se pune problema realizării unor astfel de galvanoplastii, poate cea mai delicată problemă este aceea de a obține negativul obiectului în cauză, fără a exista riscul degradării acestuia. Cel care face acest lucru trebuie să aibă multă experiență pentru a decide din ce material să facă mulajul și ce măsuri de precauție să ia, deoarece s-ar putea ca folosind chiar plastilină, să se producă deteriorări ale aspectului obiectului ce urmează a fi produs.

Oricare ar fi materialul ales, plastilină, ceară, ipsos, rășină poliesterică sau cauciuc silionic, se execută negativul dintr-o sin-

gură bucată dacă piesa are aspect de bazorelief, sau cu plane de separație, din două, trei sau patru bucăți, dacă obiectul este oarecare. În forma astfel obținută, se confecționează copia obiectului, din părți componente, dacă arhitectura obiectului este oarecare. Copia obținută de această dată constituie modelul galvanoplastic și se tratează ca atare. I se montează contactele electrice — suport, se conductibilizează și se introduce în baia de cuprare acidă sau în baia pentru depunerea galvanoplastică a nichelului. Cojile galvanice obținute de această dată vor constitui, la rîndul lor, modele galvanoplastice pentru producerea în serie a copiilor în cupru și argint a obiectului de artă respectiv (fig. 42).

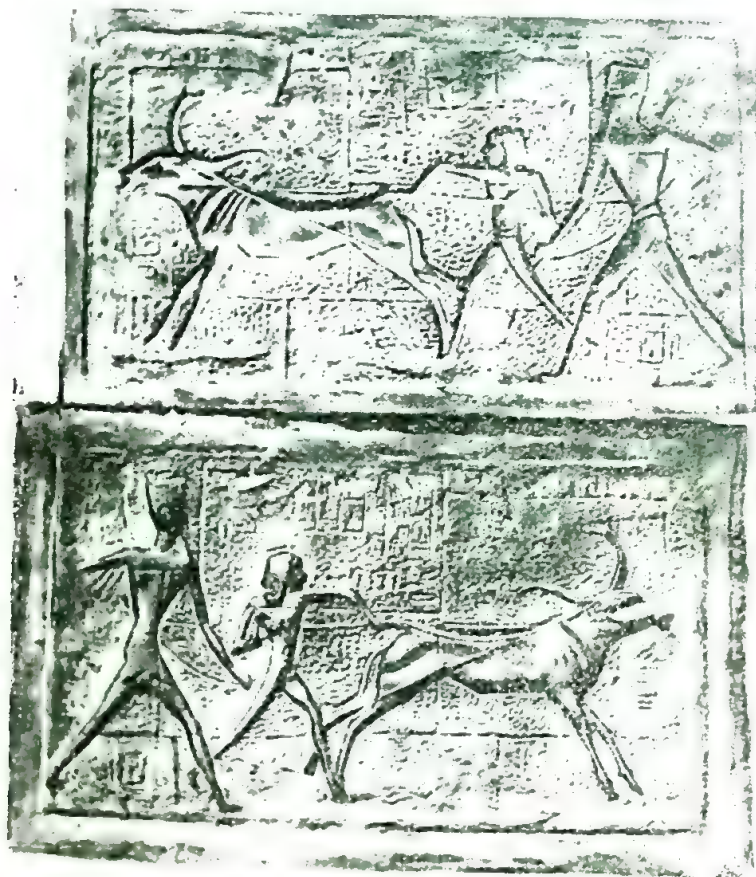


Fig. 42. Model galvanoplastic (matriță) din nichel pentru obținerea copiei galvanoplastice de pe aplice decorative.

Pentru a putea fi folosite ca modele galvanoplastice în vederea producerii în serie a obiectelor de artă, cojile galvanice trebuie ajustate și acoperite pe partea inactivă cu rășină poliestică în strat de 4—6 mm. Fiecare model trebuie prevăzut, la margine, cu un adaos de 10—15 mm în planul de separare al cojii galvanice de model, astfel încât, după desprinderea galvanoplastiei, aceasta să poată fi prelucrată în model corespunzător, îndepărtându-se formațiile dendritice ce se formează la margini datorită cîmpului electric mai intens ce se stabilește în electrolit în aceste zone.

Dacă nu se acoperă pe spate modelul cu material neconductor cu o bună aderență, desprinderea cojii de pe model devine o operație, pe cît de neplăcută, pe atît de greoaie.

IX.5. Aplicațiile galvanoplastiei în industria poligrafică

Industria poligrafică folosește pe scară largă procedee galvanoplastice. Se multiplică clișee, se fac galvastereotipii din cupru, nichel și cu straturi multiple, se confecționează forme de tipar pentru imprimarea bancnotelor și a hîrtilor de valoare, se recondiționează cilindrii uzați.

La multiplicarea clișeeilor, pe primul clișeu se execută un negativ din plumb, placă de polimetacrilat de metil, sau prin turnare de rășini cu polimerizare în bloc și — pe acest negativ — se realizează atîtea copii, de cîte este nevoie.

Pentru imprimarea hîrtilor de valoare, se gravează pe o placă de oțel înscrierile necesare, iar de pe această placă se realizează, pe cale galvanoplastică atîtea forme, cîte sînt necesare.

O serie de alte piese și scule specifice industriei poligrafice se realizează în mod analog.

Una din problemele curente ce se pun în industria poligrafică, este cea a recondiționării cilindrilor și a valurilor. Cum depunerile ce trebuie să fie realizate, au adesea peste 0,1 mm grosime, problema este de domeniul galvanoplastiei. Ca procedură, se scoate prin așchiere stratul uzat al cilindrului, se rectifică și se lustruiește. După o degresare corespunzătoare se cuprează întîi într-o baie de cuprare alcalină — cianurică sau de pirofosfați — pentru a se obține o depunere de cupru aderentă pe oțel și se continuă cuprarea într-o baie acidă, pînă la obținerea grosimii dorite.

X. Tehnica securității muncii în atelierele de galvanoplastie

Pentru prevenirea accidentelor de muncă sau a îmbolnăvirilor profesionale ale lucrătorilor din secția sau atelierul de galvanoplastie, cât și pentru protecția mediului înconjurător, trebuie să fie luate anumite măsuri de tehnica securității și protecția muncii. Aceste măsuri cuprind probleme de ventilație, protecția individuală, depozitarea și manipularea substanțelor nocive, precum și neutralizarea lichidelor și apelor reziduale.

În cele ce urmează vor fi tratate sumar problemele care au caracter mai general; problema tratării apelor reziduale fiind o problemă de importanță deosebită, constituie un capitol aparte.

X.1. Ventilația

Instalațiile de ventilație au rolul de a proteja lucrătorii contra unor toxice potențiale, cât și a unor concentrări de noxe periculoase, în anumite zone ale locului de muncă.

Sub acest aspect, se impune o ventilație generală, care nu diferă în principiu de o instalație obișnuită de ventilație a unei hale sau a unui atelier.

Ceea ce apare ca specific sau poate mai legat de ceea ce se cere unui laborator de chimie, este ventilația locală. Sub acest aspect, apare ca strict necesară existența unei nișe similare cu cele din laboratoarele de chimie, care să fie asigurată cu o bună ventilație prin aspirație. Anumite substanțe necesare preparării băilor de electroliză (v. argint) nu vor putea fi pregătite decât sub asemenea nișe. Nișa va fi prevăzută cu exhaustor propriu și evacuarea gazelor se va face la mare înălțime. Se înțelege de la sine că motorul ventilatorului nișei nu va funcționa decât atunci când va fi nevoie și tocmai în acest scop, pornirea și oprirea lui se va face direct de la nișă, de către operatorul care are de lucru la ea.

În atelierul de galvanoplastie apare ca necesară și o ventilație locală, îndeosebi la băile de cromare și la băile de electroliză pe bază de cianuri. O asemenea ventilație se asigură cel mai bine

printr-o hotă de aspirație amplasată deasupra băii de electroliză. Important este ca hota să aibă suprafața gurii de aspirație mai mare decât suprafața cuvei și să poată fi deplasată cu ușurință pe verticală, fără ca prin aceasta să sufere eficacitatea ventilației. Necesitatea deplasării hotei pe verticală rezidă în faptul că introducerea și respectiv scoaterea modelelor din baia de electroliză nu trebuie să fie stinjenită.

În cazul folosirii acestei ventilații trebuie să se facă un calcul economic de la caz la caz, pentru a se stabili dacă este mai economic ca toate hotele să fie conectate la un singur ventilator, sau fiecare cu ventilatoare proprii. În acest calcul un criteriu important îl constituie regimul de lucru al diferitelor băi.

X.2. Protecția individuală

Pentru cunoașterea măsurilor de prevenire a accidentelor, în cele ce urmează va fi expusă acțiunea agenților nocivi, simptomele în caz de intoxicare sau vătămare, precum și antidotul și primele măsuri ce trebuie luate.

Cu toate că depunerea electrolitică a nichelului, cu băile și substanțele aferente, ocupă locul principal într-o secție sau atelier actual de galvanoplastie, nu aceste băi sînt cele care pun problemele cele mai mari din punctul de vedere al protecției muncii și tehnicii securității. Tocmai datorită acestui fapt vor fi tratate în primul rînd băile și substanțele care deși s-ar putea să nu fie utilizate decât în măsură mai mică, prezintă totuși pericolul cel mai mare.

Băi pe bază de cianuri. La prepararea lor se folosește fie cianură de potasiu, fie cianură de sodiu. Este suficient ca 0,001 g cianură de sodiu să ajungă în organism pentru a provoca moartea. De asemenea, la prepararea soluțiilor sau în timpul lucrului pot avea loc degajări de cianogen și acid cianhidric. Cianura ajunsă în organism trece de asemenea în acid cianhidric, încît acțiunea specifică este cea a acestui acid.

Simptomele specifice intoxicării cu acid cianhidric sînt: greață, amețeală, dureri de cap, dureri de genunchi și coate. Intoxicatul simte nevoia de a se lăsa jos. La intoxicare mai avansată, intoxicatul are leșin, spasme, respirație accelerată, puls rapid și în final, moartea.

Antidot și măsuri de prim ajutor. Încă de la primele senzații de greață și tendință de înmuiere a genunchilor se poate interveni cu succes prin inhalare de azotit de amil; se

toamnă câteva picături de azotit de amidon pe vată și se dă accidentatului să inhaleze intermitent. În același timp este bine să i se dea să bea cafea neagră. Accidentatul va fi plimbat în aer curat, chiar dacă cere mereu să se lase jos spre a se odihni. În caz de intoxicație mai gravă, se injectează intravenos 15 ml azotit de sodiu 2—10% sau 50 ml soluție de albastru de metilen 1%, în soluție de glucoză 25%. După 3—5 min de la administrarea azotitului de sodiu, se injectează tot intravenos 10—20 ml soluție de hiposulfid de sodiu 30%. Dacă intoxicarea a fost într-un grad de pericolozitate încît au fost necesare injecții (inhalarea de azotit de amidon n-a avut efect — ceea ce se constată pe loc), intoxicatul nu mai este plimbat, ci dimpotrivă este lăsat în repaus complet în tot timpul administrării injecțiilor. În plus, dacă se constată că este necesar i se administrează oxigen și i se fac frecții pentru încălzire.

În timpul administrării injecțiilor se poate continua inhalarea de azotit de amidon, la intervale de 2—3 min, dar inhalări scurte de 15—20 s.

Dacă simptomele intoxicației se repetă, injecțiile intravenoase cu azotit și hiposulfid de sodiu se repetă după circa o oră și jumătate.

În caz că apar tulburări respiratorii se face respirație artificială și se administrează tot intravenos 0,5 ml lobelină 1% sau, în funcție de starea accidentatului, alte medicamente care stimulează respirația (ulei camforat, cofeină).

În caz de iritație a conjunctivitei se fac spălări cu ser fiziologic.

În general, accidente de muncă provocate de aceste noxe puternice sînt mai rare decît cele provocate de substanțe care, în sine nu sînt considerate otrăvuri. Aceasta se datorează în primul rînd faptului că otrăvurilor puternice li se acordă atenția cuvenită, ceea ce în bună măsură se neglijează în cazul manipulării altor substanțe. Ori, accentuăm că substanțe ca tetraclorura de carbon, sulfatul de nichel etc., care în sine nu sînt otrăvuri, pătrunzînd în organism, de obicei pe cale bucală, provoacă deranjamente grave în funcționarea diferitelor organe și în anumite cantități, provoacă moartea fără putință de scăpare. Se impune prin urmare aceeași atenție față de pericolul potențial pe care-l prezintă orice substanță chimică cu care se lucrează.

Revenind la cazul intoxicărilor cu acid cianhidric, cele prezentate mai înainte permit salvarea de la moarte a unui accidentat numai cu condiția ca toate substanțele enumerate să se găsească în permanență în trusa (cutia) de prim ajutor, toți operatorii să

fie instruiți de personal medical calificat pentru a putea administra injecții intravenoase cu ușurință și siguranță și măsurile de prim ajutor să fie luate fără pic de întârziere.

Se înțelege de la sine că în primul moment va fi anunțat medicul uzinei, dar dacă se va aștepta pînă la sosirea lui și personalul secției nu va fi în măsură să efectueze imediat cele arătate, accidentatul poate fi considerat pierdut.

Băi de cromare. Departe de a fi o noxă de importanța acidului cianhidric, acidul cromic, respectiv anhidrida cromică, constituenții de bază al băilor de cromare cu care se manipulează frecvent, provoacă operatorilor necazuri deosebit de mari, mai ales din cauză că nu se respectă anumite măsuri, care li se par de prisos, pentru că sînt migăloase, dar care sînt neapărat necesare.

Acidul cromic prezintă pericol atît ca soluție cît și ca vapori sau aerosoli.

Acidul cromic ajuns pe piele (mîini sau față), deși spălat cu apă, prin atactul repetat, provoacă uscarea, crăparea pielii și în final exeme, care necesită tratament îndelungat. Soluția de acid cromic este deosebit de periculoasă pentru pielea care prezintă leziuni. În acest caz se formează răni greu vindecabile.

Mult mai periculoși sînt vaporii și aerosolii degajați sau antrenati din baia de cromare. Cu atît mai mult cu cît stînd un timp mai îndelungat într-o atmosferă de vapori de acid cromic, se pierde capacitatea de a percepe mirosul caracteristic, chiar la concentrații apreciabile ale acestor vapori.

Vaporii de acid cromic atacă mucoasele nasului și ale gîtului. La început otrăvirea se manifestă prin guturai puternic care apoi devine cronic. În continuare, guturaiul alternează cu o uscăciune iritantă în nas și în final apar răni pe mucoasele nazale, care pot duce la distrugerea completă a peretelui separator al nărilor. Tratamentul medical este anevoios și de durată.

Toate manifestările menționate pot fi evitate în cea mai mare parte dacă se respectă anumite măsuri. Iată cîteva îndrumări practice:

— Înainte de începerea lucrului trebuie controlată starea pielii, feței, mîinilor. Dacă prezintă zgîrieturi, erupții etc., nu se intră la lucru la băile de cromare. Se anunță serviciul medical al întreprinderii pentru tratamentul adecvat și se poate lucra de exemplu, la băile de nichelare.

— Pentru a preveni bolile profesionale, ce se manifestă îndeosebi prin atacul mucoaselor nazale și a pielii dintre degetele mîinilor, atît la începerea lucrului, cît și încă de 1—2 ori pe schimb,

cavitățile nazale și pielea mâinilor vor fi unse cu o vaselină lanolinată constând din 1 parte lanolină și 2 părți vaselină. Cu aceeași vaselină lanolinată se ung părțile respective și după spălarea (dușul) de la sfârșitul zilei de muncă.

— Când ajung picături de soluție pe piele, se spală bine cu apă, apoi cu o soluție de hiposulfid de sodiu 5% sau cu o soluție constând din 25 părți acid clorhidric+20 părți alcool+55 părți apă. După spălarea cu una din aceste soluții, se spală din nou cu apă. Trebuie dată o atenție deosebită la introducerea și scoaterea modelelor din baie, pentru a nu se produce stropiri în ochi; tratamentul nu se poate face decât prin spălare cu apă.

— Cuva de electroliză să nu fie umplută pînă sus, iar la punerea în funcțiune să fie coborîtă hota de aspirație pînă aproape de gura cuvei.

* *

În continuare substanțele cu care se manipulează în secția sau atelierul de galvanoplastie și care pot provoca vătămări, mai ales din neglijență sau necunoaștere, vor fi prezentate pe grupe de acizi, baze și săruri.

Acizii. Curent se folosesc: acidul sulfuric, acidul clorhidric, acidul fluorhidric, acidul boric și eventual acidul sulfamic (despre acidul cromic s-a vorbit).

La contactul cu pielea, acizii în stare lichidă, produc arsuri a căror gravitate este în funcție de concentrația acidului, de natura lui, de temperatura pe care o are. Acidul sulfuric provoacă arsuri grave și acționează imediat după ce a ajuns pe piele. Acidul clorhidric acționează mai lent, încît poate fi îndepărtat înainte de a provoca arsuri grave. Acidul fluorhidric provoacă arsuri grave și adînci și atacă și unghiile.

Acidul boric în soluție nu produce arsuri, acidul sulfamic, însă, este un acid aproximativ de tăria acidului clorhidric.

Acizii clorhidric și fluorhidric se folosesc sub formă de soluții apoase. Avînd o tensiune de vapori mare, ușor pot apărea în stare gazoasă în atmosfera atelierului. Inhalați, acești acizi sînt vătămători, însă, datorită faptului că produc iritații puternice, organismul este prevenit.

Acidul boric este solid și nu prezintă pericol decât dacă este înghițit; în cantități de 5—15 g provoacă moartea. Primele simptome de intoxicare se manifestă sub formă de vărsături, diaree, letargie și contracția mușchilor. Pericolul este cu atît mai mare cu

cît nu există antidot. Se administrează cantități mari de apă, sau mai bine lapte, care întirzie asimilarea acidului boric.

În cazul stropirii cu acizi în stare lichidă sau sub formă de soluție, prima măsură este spălarea imediat cu jet puternic de apă timp cît mai îndelungat. În cazul acidului fluorhidric, care este cel mai coroziv, se injectează în porțiunea atinsă gluconat de calciu 10% în apă sterilă. După aceea se așterne o pastă de oxid de magneziu peste rană, care se ține 5 zile continuu, urmată de tratamente cu unguente.

În cazul stropirilor în ochi este bine să existe un pahar special pentru ochi, pentru a se putea spăla imediat cu multă apă.

Bazele. Hidroxidul de sodiu (soda caustică) și hidroxidul de potasiu (potasa caustică) distrug în întregime pielea. La atingerea pielii produc arsuri. La atingere, locul respectiv este lunecos. Ca și în cazul acizilor gravitatea arsurii crește cu concentrația și cu temperatura soluției de hidroxid.

Stropirile în ochi sînt deosebit de periculoase, iar ingerarea este și mai periculoasă.

În toate cazurile de stropire, se spală imediat locul cu apă curgătoare timp de cel puțin 15 min. După aceea, arsura se spală cu o soluție diluată de acid slab (acid boric, acid acetic, sare de lămîie), se spală din nou cu apă și se tratează în continuare ca orice arsură.

Dacă arsura prin stropire cu alcalii este la ochi, se spală cu soluție de acid boric 2%.

Dacă au fost ingerate soluții de baze, se bea zeamă de fructe sau oțet diluat, în proporție de 1 l pentru fiecare 14 g baze ingerate.

Săruri. Se lucrează cu săruri la nichel, cupru, argint, aur, cobalt, fier. Dintre acestea, despre cianuri s-a vorbit. Celelalte, cu excepția fluoboraiilor sînt periculoase mai ales la ingerare. Doar acțiunea îndelungată a sulfatului de nichel asupra pielii provoacă așa numite „scabie a nichelului“.

Fluoboraiii au efecte toxicologice similare cu cele ale acidului fluorhidric, din cauză că poate pune în libertate acid, încît la contactul cu pielea, inclusiv unghiile, produc arsuri cu efecte identice cu ale acidului fluorhidric. Dintr-un punct de vedere sînt, însă, chiar mai periculoase. Pot pătrunde sub unghii unde acționează corosiv, producînd dureri mari încît devine necesară îndepărtarea acestora sub anestezie.

X.3. Depozitarea și manipularea substanțelor nocive

Cianurile, cînd se folosesc cantități mari sînt ambalate de obicei în butoaie sudate de oțel. La consumuri mici pot fi în borcane de sticlă închise etanș.

Păstrarea lor se face într-un dulap special, cu un singur canat, închis cu lacăt și sigilat cu plumb. Cheia se păstrează la șeful atelierului. În același dulap se păstrează instrumentele necesare manipulării cianurilor, resturile de cianuri, ambalajul golit, dacă nu a fost neutralizat. Se interzice categoric păstrarea de acizi în dulapul în care se păstrează cianuri pentru că pătrunzînd vapori de acid peste cianură, reacționează cu aceasta, punînd în libertate acid cianhidric, care se răspîndește în stare gazoasă.

Transportarea cianurilor spre nișă sau spre cuva de electroliză se face numai în vase închise, marcate cu semnul de recunoaștere.

Vasele golite trebuie neutralizate imediat, sau dacă nu sînt umede, pot fi depozitate provizoriu, dar numai în dulap special.

Operatorii care manipulează cianura trebuie să aibă mască de protecție contra gazelor și mănuși de protecție în mod obligatoriu.

Acidul cromic — oxidul cromic — se păstrează în butoaie de oțel, vopsite la exterior cu lac de asfalt negru. La deschiderea butoaielor este obligatoriu să fie folosiți ochelari de protecție și mănuși de cauciuc.

Acizii în stare liberă, cu excepția acidului fluorhidric sau fluoboric, se păstrează în baloane de sticlă puse în coșuri împletite sau în lăzi de lemn.

Hidroxidul de sodiu se depozitează de obicei în butoaie de tablă de 100 sau 400 kg. Deschiderea butoiului și mai ales spargerea blocului masiv de hidroxid prezintă pericol datorită faptului că sar bucăți de sodă caustică în toate părțile. Din acest motiv, operatorul care sparge blocul de hidroxid trebuie să fie echipat cu ochelari, șorț și mănuși de protecție.

Acidul fluorhidric se păstrează în ambalaj de material plastic. Sticla nu rezistă.

Sulfatul de nichel se păstrează în butoaie sau lăzi de lemn, captușite cu hîrtie groasă.

1. Albert, F. ș.a. *Tabele chimice în practica analitică*. București, Editura tehnică, 1965.
2. Atanasiu, I. A. *Manual de electrochimie*. București, Editura didactică și pedagogică, 1963.
3. Bacquias, C. *Galvano.*, 40, nr. 408, 1971, p. 143—50.
4. Bacquias, G. *Oberflache-Surface*, 12, nr. 11, 1971, p. 35.
5. Bányai, E. ș.a. *Tabele de calcul în chimia analitică* (traducere din l. maghiară), București. Editura tehnică, 1961.
6. Bártfai, B. *Galvanotechnika*. Budapest, Nehézipari Könyv és Folyóiratkiadó Vállalat, 1954.
7. Bazard, R. ș.a. *Trans. Inst. Metal Finish*, 50, nr. 2, 1972, p. 69.
8. Bănățeanu, I. ș.a. *Metode fizico-chimice de analiză*. București, Editura tehnică, 1961.
9. Benninghoff, H. *Galvanotechnik*, 63, nr. 3, 1972, p. 236.
10. Beskov, S. D. *Calculule tehnico-chimice* (traducere din l. rusă). București, Editura tehnică, 1970.
11. Biryukov, N. D. *Zh Prike Khim (Leningrad)* 45, nr. 1, 1972, p. 121.
12. Chisholm, C. U. *Plating*, 59, nr. 1, 1972, p. 28—37.
13. Clauss, R. ș.a. *Plating*, 58, nr. 7, 1971, p. 679—85.
14. Cleghorn, W. H. ș.a. *Metal Finish J.*, 18, nr. 207, 1972, p. 92 5.109.
15. Crișan, Al. I. și Pfeiffer, M. M. *Rev. de chimie*, 18, nr. 2, 1967.
16. Călugărița, Gh. ș.a. *Tabele și formule de matematică, fizică și chimie*. București, Editura didactică și pedagogică, 1964.
17. Faesko, Gh. *Tehnologia electrochimică*. București, Editura tehnică, 1969.
18. Fellhauer, C. *Oberflache Surface*, 12, nr. 3, 1972, p. 29 A.
19. Firoiu, C. ș.a. *Rev. de chimie*, 23, nr. 2, 1972, p. 99; 18 nr. 2, 1967.
20. Gabe, D. R. *Metal Finish, J.*, 17, nr. 202, 1971, p. 276.
21. Gofman, Ya, A. ș.a. *Vestn. Mashinostr.*, 51 nr. 9, 1971, p. 56—7.
22. Govri, S. ș.a. *Metal Finish*, 70, nr. 6, 1972, p. 30—34.
23. Grand, M. și Royon, J. *Trait Surface*, 12, nr. 107, 1971, p. 9, 37; nr. 108 p. 29—32, 37—40; nr. 109 p. 43, 45, 47—50.
24. Hagymas, Gh. ș.a. *Coroziunea și protecția metalelor*. București, Editura tehnică, 1963.
25. Hammond, R. A. F. *Galvano.* 41, nr. 419, 1972, p. 111—118; nr. 420 p. 201; nr. 421, p. 303; nr. 422, p. 385.

26. Harff, V. G. Collect. Czech. Chem. Commun, **37**, nr. 7, 1972. p. 2295—2308.
27. Harrison, J. A., Tirsh, H. R. Electroanal Chem., **5**, nr. 67, p. 148.
28. Harris, S. J. ș.a. Trans. Inst. Metal, Finish, **49**, 1971, p. 205—13.
29. Heifeț, V. L. ș.a. *Lucrări practice de electrochimie* (trad. din l. rusă), București, Editura tehnică, 1958.
30. Hoensel, G. ș.a. Chem., Tehn., Leipzig, **24**, nr. 5, 1972.
31. Hoensel, G. ș.a. Oberflaeche Surface, **11**, nr. 9, 1970, p. 252.
32. Holț, L. ș.a. Trans. Inst. Metal. Finish, **50**, Pt. 1, 1972, p. 24.
33. Homiacov, V. G. ș.a. *Tehnologia industriilor electrochimice*. (trad. din l. rusă), București, Editura tehnică, 1953.
34. Iacobi, M. Csalvanoplastika, Sanctpetersburg, 1840.
35. Iampolschi, A. M. *Galvanotehnica* (t. din l. rusă), București, Editura Energetică de Stat, 1954.
36. Kanneth, G. ș.a. *Electroplating engineering handbook*. New York, Reinhold Publications, 1962.
37. Knapp, B. B. Plating, **58**, nr. 12, 1971, p. 1187.
38. Krohn, A. ș.a. Plating, **58**, nr. 3, 1971, p. 237—41.
39. Laczó, F. Oberflaeche. Surface, **11**, nr. 6, 1970, p. 194.
40. Lainer, I. V. *Sovremeniia galvanotehnika*. Moscova. Izdatelstvo Metalurgia, 1967.
41. Lainer, I. V. ș.a. *Bazele galvanostegiei* (t. din l. rusă), București, Editura tehnică, 1956.
42. Liteanu, C. și Hîrtopean Elena. *Chimia analitică cantitativă. Volumetria*. Ediția a VI-a București, Editura didactică și pedagogică, 1972.
43. Lohr, G. Galvanotechnik, **63**, nr. 2, 1972, p. 167.
44. Lurie, Iu. Iu. *Indreptar de chimie analitică* (t. din l. rusă), București, Editura tehnică, 1970.
45. Maffel, N. C. ș.a. Metal Finish, **69**, nr. 3, 1971, p. 56—60.
46. Mamontov, N. F. ș.a. Tsvet Metal, **45**, nr. 2, 1972, p. 201.
47. Maurin, G. Oberflaeche-Surface, **11**, nr. 11, 1970, p. 297—301; nr. 12, p. 309—14; nr. 1, 1971, p. 8—11; nr. 2, p. 24—31; nr. 3, p. 47 —50; nr. 4, p. 54—62.
48. Mihail, R. și Goldemberg, N. *Prelucrarea maselor plastice*. București, Editura tehnică, 1962.
49. Morrisset, P. Chromage dure et décoratif. Paris. Dunod. 1961.
50. Moslavac, K. ș.a. Electrochim. Acta, **17**, nr. 3, 1972, p. 415.
51. Notley, J. M. Trans. Inst. Metal Finish, nr. 50, 1972, p. 6—10.
52. Ollard, E. A. Handbook of industrial electroplating. Londra, Iliffe. 1964.
53. Oprean, Liliana ș.a. *Indreptar galvanotehnic*. București, Editura tehnică, 1969.
54. Panait, G. Rev. de chimie, **22**, nr. 11, 1971, p. 692—5.
55. Pianelli, A. Galvano, **40** nr. 408, 1971, p. 158—60.

56. Pianelli, A. Galvano, 39, nr. 401, 1970, p. 463—67; nr. 402, p. 551—3; nr. 405, p. 837—41; nr. 406, p. 933—8.
57. Ripan, Raluca și Ceteanu, I. *Chimia metalelor*. București, Editura didactică și pedagogică, 1967.
58. Sedak, J. C. ș.a. Plating, 59, nr. 5, 1972, p. 425.
59. Saluze, J. *Traité de galvanoplastie*. Paris, Dunod, 1956.
60. Schaus, O. O. ș.a. Plating, 58, nr. 8, 1971, p. 801—4.
61. Slavinski, M. P. *Proprietățile fizico-chimice ale elementelor*. (t. din l. rusă), București, Editura tehnică, 1955.
62. Smith, J. F. Trans. Inst. Metal. Finish. 48, 1970, Pt. 5, p. 208—16.
63. Spencer, L. Metal Finish, 70, nr. 3, 1972, p. 38—41, 43; 70 nr. 4, p. 56.
64. Thangappan, R. ș. a. Metal Finish, 69, nr. 12, 1971, p. 43—4. 49.
65. Vitron, L. Rev. Caout. Plast., 49, nr. 3, 1972, p. 147—8.
66. Watson, S. A. Galvanotehnica, 23, nr. 3, 1972, p. 53—62.
67. Watson, S. A. Metal Finish J., 17 nr. 203, 1971, p. 305—11.
68. * * * Acoperiri galvanice. București, Editura tehnică, 1961.
69. * * * Finishing handbook and directory. Westwood. New York, Metals and Plastics Publications, 1966.
70. * * * L. P. W. Taschenbuch für Galvaniseure, Nauss/Rhein, Langheim, Phanhauser, 1956.
71. * * * Metal finishing guidebook for 1967, Westwood. New York, Metals and Plastics Publications, 1967.
72. * * * V. E. M. Handbuch. Galvanotechnik, VEB, 1958.

Introducere	3
I. Noțiuni generale de electrochimie	5
I.1. Mecanismul conducerii curentului electric prin soluții de electrolit	5
I.1.1. Conductori electrici	5
I.1.2. Disociația electrolitică	7
I.1.3. pH-ul soluțiilor	12
I.1.4. Legile electrolizei	15
I.1.5. Conductibilitate electrolitică	19
I.2. Potentiale de electrod	19
I.2.1. Diferența de potențial metal-soluție	19
I.2.2. Exprimarea potențialului de electrod	20
I.2.3. Măsurarea potențialului de electrod	23
I.3. Electroliză și polarizare	28
I.3.1. Tensiune de descompunere electrolitică	28
I.3.2. Polarizare electrolitică	28
I.3.3. Supratensiunea hidrogenului	30
I.3.4. Descărcarea ionilor la catod	32
II. Mecanismul formării depozitelor metalice electrolitice și factorii care condiționează depunerile de bună calitate	34
II.1. Electrocristalizarea	34
II.1.2. Vitezele de formare a germenilor de creștere a cristalelor și influența lor asupra structurii depunerii	34
II.2. Factorii care influențează calitatea depunerilor	37
II.2.1. Densitatea de curent	37
II.2.2. Agitarea soluției	38
II.2.3. Temperatura de lucru	39
II.2.4. Concentrația ionilor metalici	40
II.2.5. Concentrația ionilor de hidrogen	41
II.2.6. Influența agenților de adaos	43
II.2.7. Inversarea periodică a sensului curentului	46
II.3. Distribuția metalului pe suprafața catodică	47
II.3.1. Puterea de pătrundere	47
II.3.2. Corectarea depunerilor	51
III. Băi folosite în galvanoplastie	53
III.1. Băi de nichel	53
III.1.1. Constituenții băilor de nichelare	54
III.1.2. Efectul impurităților. Purificarea băilor	58
III.1.3. Băi pe bază de săruri simple	62
III.1.4. Băi pe bază de săruri „complexe”	65
III.1.5. Prepararea băilor de nichelare	66
III.1.6. Puterea de pătrundere a băilor de nichelare	69
III.1.7. Proprietățile mecanice ale depunerilor de nichel	69
III.1.8. Băi de nichel-cobalt	72

III.2. Băi de depunere a fierului	74
III.2.1. Constituenții băilor	75
III.2.2. Influența impurităților	78
III.2.3. Influența parametrilor asupra electrolizei	80
III.2.4. Aliaje fero-nichel	81
III.2.5. Aliaje fero-cobalt	81
III.3. Băi de cromare dură	82
III.3.1. Componenții băii	82
III.4. Băi de cuprare	85
III.4.1. Constituenții băilor	86
III.4.2. Influența impurităților	86
III.4.3. Băi pe bază de sulfat de cupru	88
III.4.4. Băi de fluoborat de cupru	90
III.4.5. Băi de pirofosfați de cupru	91
III.5. Băi pentru depunerea argintului	92
III.5.1. Băi de fluoborat de argint	93
III.5.2. Băi de iodură de argint	94
III.5.3. Băi de cianură dublă de argint și metal alcalin	95
III.6. Băi pentru depunerea aurului	101
III.6.1. Influența impurităților	102
III.6.2. Băi de electroliză pentru depunerea aurului	103
III.6.3. Influența factorilor principali asupra electrolizei	105
III.6.4. Aliaje ale aurului	105
IV. Controlul și corecția băilor și depunerilor	106
IV.1. Băile de depunere a nichelului	106
IV.1.1. Determinarea nichelului	106
IV.1.2. Determinarea fluorului în băile de fluoborat	103
IV.1.3. Determinarea clorului	110
IV.1.4. Determinarea sulfatului	111
IV.1.5. Determinarea acidului boric	113
IV.1.6. Determinarea cuprului ca impuritate	115
IV.1.7. Determinarea fierului ca impuritate	116
IV.1.8. Determinarea nichelului	118
IV.1.9. Determinarea tensiunii superficiale a soluției de electrolit	118
IV.1.10. Determinarea densității soluției de electrolit	120
IV.2. Băile de depunere a aliajelor nichel-cobalt	120
IV.2.1. Determinarea cobaltului	121
IV.3. Băile de depunere a cuprului	122
IV.3.1. Determinarea cuprului	123
IV.3.2. Determinarea acidului sulfuric	123
IV.3.3. Determinarea cuprului din băi cianurice	124
IV.3.4. Determinarea cianurii libere	125
IV.3.5. Determinarea carbonatului alcalin	126
IV.4. Băile pentru depunerea electrolitică a cromului	127
IV.4.1. Determinarea conținutului de anhidridă cromică	128
IV.4.2. Determinarea conținutului de crom hexavalent	129
IV.4.3. Determinarea conținutului de crom trivalent	130
IV.4.4. Determinarea acidului de sulfuric	131
IV.4.5. Determinarea fierului ca impuritate	131
IV.5. Băile pentru depunerea electrolitică a fierului	132
IV.5.1. Determinarea acidității libere	132

IV.5.2. Determinarea fierului	133
IV.5.3. Determinarea amoniacului	134
IV.6. Băile de depunere electrolitică a argintului	134
IV.6.1. Determinarea argintului	135
IV.7. Băile pentru depunerea electrolitică a aurului	136
IV.7.1. Determinarea aurului	136
IV.7.2. Determinarea cianurii libere	137
IV.7.3. Determinarea fosfatului	137
V. Proiectarea și executarea modelelor	138
V.1. Aspecte ale proiectării	138
V.2. Alegerea materialului pentru confecționarea modelelor	141
V.3. Modul de confecționare a modelelor	143
VI. Pregătirea modelelor pentru electroformare	147
VI.1. Pregătirea modelelor din oțel inoxidabil sau cromat	147
VI.2. Pregătirea modelelor din aliaje ușor fuzibile	149
VI.3. Pregătirea modelelor din materiale neconductoare	150
VI.3.1. Conductibilizarea chimică prin cuprare	152
VI.3.2. Conductibilizarea chimică prin depunere de nichel	154
VI.3.3. Conductibilizare chimică prin depunere de cobalt	156
VI.3.4. Conductibilizare chimică prin depunere de argint	157
VI.3.5. Conductibilizare prin metalizare în vid	160
VII. Utilaje și instalații	163
VII.1. Surse de curent continuu	163
VII.2. Cuvele și echipamentul lor	164
VII.3. Sisteme și utilaje pentru agitarea soluției de electrolit	166
VII.4. Sisteme de încălzire a băilor	170
VII.5. Electroliza pe catodi „pierduți”	171
VIII. Tratarea apelor reziduale	173
VIII.1. Ape reziduale cianurice	174
VIII.2. Ape reziduale cu acid cromic	176
IX. Aplicațiile galvanoplastiei	179
IX.1. Folosirea galvanoplastiei în matriterie	179
IX.2. Confecționarea măștilor	184
IX.3. Confecționarea ștanțelor pentru plăcile de picup	185
IX.4. Confecționarea copiilor de pe obiectele de artă	185
IX.5. Aplicațiile galvanoplastiei în industria poligrafică	187
X. Tehnica securității muncii în atelierele de galvanoplastic	188
X.1. Ventilație	188
X.2. Protecția individuală	189
X.3. Depozitarea și manipularea substanțelor nocive	194
Bibliografie	195

Prețul lei 11.—



Editura tehnică